



Уральский
федеральный
университет

имени первого Президента
России Б.Н.Ельцина

Институт
фундаментального
образования

В. В. ВАЙТНЕР

ХИМИЯ

Учебное пособие

Министерство образования и науки Российской Федерации
Уральский федеральный университет
имени первого Президента России Б. Н. Ельцина

В. В. Вайтнер

ХИМИЯ

Учебное пособие

Екатеринбург
УрФУ
2015

УДК 54(075.8)

ББК 24я73

Х46

Рецензенты:

каф. химии и процессов горения УрИ ГПС МЧС России (завка-
федрой доц., канд. техн. наук Е. В. Гайнуллина);

канд. хим. наук, научный сотрудник ИВТЭ УрО РАН Е. В. Ники-
тина;

Научный редактор — доц., канд. хим. наук Е. А. Никоненко

Вайтнер, В. В.

Х46 Химия: учебное пособие / В. В. Вайтнер. — Екатеринбург : УрФУ,
2015. — 156 с.

ISBN 978-5-321-02439-3

Пособие содержит лекции, примеры решения и задания для самостоя-
тельной подготовки по основным разделам курса «Химия»: «Строение атома,
«Закономерности протекания химических реакций», «Окислительно-вос-
становительные процессы». Пособие разработано с учетом введения балль-
но-рейтинговой системы оценивания знаний, умений и владений студен-
тов, полученных ими в ходе изучения курса «Химия».

УДК 54(075.8)

ББК 24я73

ISBN 978-5-321-02439-3

© Уральский федеральный
университет, 2015

© Вайтнер В. В., 2015

Оглавление

1. Строение атома	7
1.1. Современные представления о строении атома	7
1.2. Квантовые числа	8
1.3. Основные закономерности распределения электронов в атоме	10
1.4. Периодический закон и Периодическая система химических элементов Д. И. Менделеева	12
1.5. Электронные формулы элементов малых периодов.....	13
1.6. Электронные формулы элементов больших периодов.....	14
1.7. Примеры решения и оформления заданий.....	16
1.8. Задания для самостоятельной подготовки	17
2. Классы неорганических веществ	19
2.1. Оксиды.....	19
2.1.1. Основные оксиды	20
2.1.2. Кислотные оксиды	21
2.1.3. Амфотерные оксиды.....	22
2.2. Гидроксиды	23
2.2.1. Основания.....	23
2.2.2. Кислоты	24
2.2.3. Амфотерные гидроксиды	25
2.3. Соли	26
2.3.1. Средние соли	27
2.3.2. Кислые соли.....	28
2.3.3. Основные соли	29
2.4. Примеры решения заданий	30
2.5. Задания для самостоятельной подготовки	36
3. Основы химической термодинамики	38
3.1. Основные понятия химической термодинамики	38
3.2. Внутренняя энергия. Первое начало термодинамики.....	39
3.3. Тепловые эффекты химических реакций. Энтальпия.....	40

3.4. Основы термохимии. Термохимические уравнения.....	41
3.5. Термохимические расчеты. Закон Гесса	43
3.6. Энтропия	44
3.7. Второе начало термодинамики.....	46
3.8. Изменение энтропии в ходе химических реакций	47
3.9. Энергия Гиббса. Термодинамическая возможность прохождения химической реакции	47
3.10. Влияние температуры на направление химической реакции	48
3.11. Расчет стандартной энергии Гиббса химической реакции..	50
3.12. Примеры решения заданий.....	51
3.13. Задания для самостоятельной подготовки	53
4. Химическая кинетика.....	54
4.1. Общие понятия	54
4.2. Скорость реакций в гомогенных и гетерогенных системах...	55
4.3. Энергия активации	56
4.4. Влияние различных факторов на скорость химических реакций	56
5. Химическое равновесие.....	61
5.1. Основные понятия	61
5.2. Закон действующих масс	64
5.3. Влияние различных факторов на состояние химического равновесия. Принцип Ле Шателье.....	65
5.4. Примеры решения заданий	67
5.5. Задания для самостоятельной подготовки	68
6. Растворы.....	69
6.1. Основные понятия. Классификация растворов	69
6.2. Энергетические эффекты при образовании растворов. Влияние температуры на растворимость веществ в воде	70
6.3. Основные способы выражения концентрации растворов.....	72
6.4. Примеры решения заданий	74
6.5. Задания для самостоятельной подготовки.....	78
7. Растворы электролитов.....	80
7.1. Электролитическая диссоциация	80
7.2. Сильные и слабые электролиты	81
7.3. Диссоциация сильных электролитов	81
7.4. Диссоциация слабых электролитов. Константа диссоциации	82

7.5. Диссоциация кислых и основных солей	84
7.6. Реакции обмена в растворах электролитов	85
7.7. Примеры решения заданий	86
7.8. Задания для самостоятельной подготовки	91
8. Гидролиз солей	95
8.1. Ионное произведение воды. Водородный показатель	95
8.2. Гидролиз солей	97
8.3. Степень гидролиза и ее зависимость от различных факторов	99
8.4. Примеры решения заданий	100
8.5. Задания для самостоятельной подготовки	103
9. Окислительно-восстановительные процессы	104
9.1. Основные определения	104
9.2. Составление уравнений окислительно-восстановительных реакций	106
9.2.1. Правила составления полуреакций в разных средах ..	106
9.2.2. ОВР в кислой среде	107
9.2.3. ОВР в щелочной среде	109
9.2.4. ОВР в нейтральной среде	111
9.3. Примеры решения заданий	113
9.4. Задания для самостоятельной подготовки	117
10. Взаимодействие металлов с агрессивными средами	121
10.1. Основные понятия	121
10.2. Взаимодействие металлов с растворами кислот, щелочей и водой	122
10.2.1. Взаимодействие металлов с растворами кислот	122
10.2.2. Взаимодействие металлов с водой и растворами щелочей	125
10.3. Задания для самостоятельной подготовки	129
11. Коррозия металлов	130
11.1. Основные понятия	130
11.2. Анодный и катодный процессы при электрохимической коррозии	131
11.3. Коррозия при контакте разнородных металлов	132
11.4. Методы защиты металлов от коррозии	136
11.5. Задания для самостоятельной подготовки	138

12. Электролиз.....	139
12.1. Общие понятия	139
12.2. Электролиз расплавов солей	140
12.3. Электролиз водных растворов солей	140
12.3.1. Катодные процессы	141
12.3.2. Анодные процессы.....	141
12.3.3. Перенапряжение при электролизе растворов солей	142
12.4. Закон Фарадея	143
12.5. Примеры решения и оформления заданий	143
12.6. Задания для самостоятельной подготовки	145
 Приложения	 146

1. Строение атома

1.1. Современные представления о строении атома

Атом — наименьшая частица химического элемента, сохраняющая все его химические свойства.

Атом состоит из положительно заряженного ядра и отрицательно заряженных электронов. В состав ядра входят положительно заряженные протоны (p) и нейтральные частицы — нейтроны (n).

Атом электронейтрален, а его масса практически равна массе ядра, т. е. сумме масс протонов и нейтронов.

Свойства ядра определяются его составом — числом протонов и нейтронов. Число протонов в ядре характеризует его заряд и принадлежность атома данному химическому элементу.

Химическим элементом называют совокупность атомов с одинаковым зарядом ядра.

Массовое число атома (A) равно количеству протонов Z и нейтронов N , входящих в состав ядра:

$$A = Z + N.$$

Массовое число и заряд ядра атомов в единицах элементарного заряда обозначают соответственно верхним и нижним индексами слева у символа химического элемента, ${}^A_Z\text{Э}$, например, ${}^{23}_{11}\text{Na}$. Атомы с одинаковым числом протонов, но разным количеством нейтронов называют *изотопами*. Пример: ${}^{40}_{20}\text{Ca}$ ($20p, 20n$) и ${}^{42}_{20}\text{Ca}$ ($20p, 22n$).

Химические свойства элементов определяются количеством и состоянием электронов в атоме. Количество электронов в атоме равно заряду ядра.

Понятие «состояние электрона» означает его энергию и местоположение. Согласно квантово-механическому подходу к описанию состояния микрочастиц для них невозможно одновременно определить скорость (или импульс $p = mV$) и положение (координаты). Квантовая механика заменяет классическое понятие точного нахождения микрочастицы, в том числе электрона, понятием «статистической вероятности» нахождения в данной точке пространства.

Области пространства, в которых вероятность пребывания электрона наиболее высока, называют атомными орбиталями (АО).

Каждой атомной орбитали соответствует определенная энергия. Энергия АО — это энергия электрона, находящегося на этой орбитали. Атомные орбитали характеризуют набором трех квантовых чисел.

1.2. Квантовые числа

Главное квантовое число (n) характеризует энергию орбитали в зависимости от расстояния до ядра.

Главное квантовое число принимает целочисленные значения: $n = 1, 2, 3, 4, \dots$ Электроны, имеющие одинаковое значение n , составляют энергетический уровень. Чем больше n , тем выше энергия орбитали.

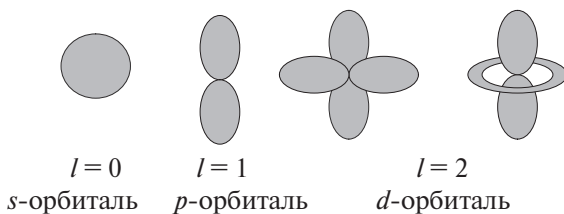
Орбитальное квантовое число (l) характеризует форму орбитали.

Орбитальное квантовое число принимает целочисленные значения $l = 0, 1, 2, 3, \dots, (n - 1)$. Каждый энергетический уровень состоит из подуровней с одинаковым значением орбитального квантового числа.

Подуровни имеют буквенные обозначения.

Орбитальное квантовое число l	0	1	2	3
Обозначение подуровня	s	p	d	f

Каждому подуровню соответствует определенная форма атомных орбиталей.



Число подуровней в каждом из первых четырех энергетических уровней и их условные обозначения приведены в таблице.

Главное квантовое число n	Орбитальное квантовое число l	Обозначение подуровня
1	0	1 <i>s</i>
2	0, 1	2 <i>s</i> , 2 <i>p</i>
3	0, 1, 2	3 <i>s</i> , 3 <i>p</i> , 3 <i>d</i>
4	0, 1, 2, 3	4 <i>s</i> , 4 <i>p</i> , 4 <i>d</i> , 4 <i>f</i>

Количество энергетических подуровней равно номеру энергетического уровня.

Магнитное квантовое число (m) характеризует ориентацию орбитали в пространстве.

Магнитное квантовое число принимает целочисленные значения от $-l$ до l , включая ноль, и определяет число орбиталей определенного подуровня.

Орбитальное квантовое число l	Магнитное квантовое число m_l
0	0 (одно значение)
1	$-1, 0, 1$ (три значения)
2	$-2, -1, 0, 1, 2$ (пять значений)
3	$-3, -2, -1, 0, 1, 2, 3$ (семь значений)

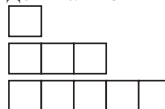
В соответствии с числом значений m в *s*-подуровне ($l = 0$) имеется одна орбиталь, в *p*-подуровне ($l = 1$) — три, в *d*-подуровне — пять, в *f*-подуровне — семь, т.е. число орбиталей в подуровне (с данным значением l) равно $(2l + 1)$. Атомные орбитали (и электроны на них) называют так же, как и соответствующий подуровень. Например, 4*p*-подуровень содержит три 4 *p*-орбитали, электроны на этих орбиталях называют 4 *p*-электронами.

Условно атомные орбитали изображают в виде квантовых ячеек:

для s -подуровня одна квантовая ячейка,

для p -подуровня — три,

для d -подуровня — пять и т. д.



Три квантовых числа однозначно характеризуют атомную орбиталь. Каждый электрон также характеризуется спиновым квантовым числом m_s (спином), связанным с собственным моментом движения электрона. Оно может принимать только два значения: $+1/2$ и $-1/2$. Электроны с разными (антипараллельными или противоположными) спинами обозначают стрелками, направленными в разные стороны: \uparrow и \downarrow .

Состояние электрона в атоме полностью характеризуется четырьмя квантовыми числами: n , l , m_l и m_s .

1.3. Основные закономерности распределения электронов в атоме

Заполнение энергетических уровней электронами происходит в соответствии с принципом наименьшей энергии, принципом Паули и правилом Гунда.

Принцип Паули: в атоме не может быть двух электронов с одинаковым набором всех четырех квантовых чисел.

Из принципа Паули следует, что каждая атомная орбиталь может быть занята не более чем двумя электронами с антипараллельными спинами.

Связь между квантовыми числами, числом атомных орбиталей, максимальным числом электронов на подуровнях и энергетических уровнях представлена в таблице:

n	l	m_l	Число АО	Обозначение АО	Максимальное число электронов	
					на энерг. подуровне	на энерг. уровне
1	0	0	1	$1s$	2	2
2	0	0	1	$2s$	2	8
	1	$-1; 0; +1$	3	$2p$	6	

n	l	m_l	Число АО	Обозначение АО	Максимальное число электронов	
					на энерг. подуровне	на энерг. уровне
3	0	0	1	3s	2	18
	1	-1; 0; +1	3	3p	6	
	2	-2; -1; 0; +1; +2	5	3d	10	
4	0	0	1	4s	2	32
	1	-1; 0; +1	3	4p	6	
	2	-2; -1; 0; +1; +2	5	4d	10	
	3	-3; -2; -1; 0; +1; +2; +3	7	4f	14	

Максимальное число электронов на энергетическом уровне определяется по формуле $N_{\max} = 2n^2$.

Принцип наименьшей энергии: электроны заполняют атомные орбитали в порядке повышения энергии орбиталей.

Расположение атомных орбиталей в порядке повышения энергии имеет вид:

$$1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s < 3d < 4p < 5s < 4d < 5p < 6s < 5d \approx 4f < 6p \dots$$

Последовательность заполнения атомных орбиталей электронами подчиняется *правилу Клечковского*.

Заполнение подуровней электронами происходит в порядке возрастания сумм $(n + l)$. Если для двух подуровней сумма $(n + l)$ одинакова, то первым заполняется подуровень с меньшим значением n .

Значения сумм главного и орбитального квантовых чисел для ряда подуровней приведены в таблице.

Значения квантовых чисел	Обозначение подуровня									
	1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f
n	1	2	2	3	3	3	4	4	4	4
1	0	0	1	0	1	2	0	1	2	3
$n+1$	1	2	3	3	4	5	4	5	6	7

Порядок заполнения атомных орбиталей данного подуровня электронами подчиняется *правилу Гунда*.

В пределах определенного подуровня электроны располагаются таким образом, чтобы суммарный спин был максимальным.

Иными словами, заполнение атомных орбиталей данного подуровня начинается одиночными электронами с одинаковыми спинами. После того как одиночные электроны займут все орбитали данного подуровня, орбитали заполняются вторыми электронами с противоположными спинами. На схеме приведен пример распределения трех и четырех электронов на p -подуровне.



1.4. Периодический закон и Периодическая система химических элементов Д. И. Менделеева

Современная формулировка периодического закона Д. И. Менделеева: свойства элементов и их соединений находятся в периодической зависимости от зарядов ядер атомов элементов.

Периодическая система элементов является графическим выражением периодического закона. Химические элементы расположены в семи периодах (три из них малые, четыре — большие) и восьми группах. Группы разделены на подгруппы: *главные* (А), образованные элементами малых и больших периодов, и *побочные* (Б), в которые входят только элементы больших периодов.

Распределение электронов в атоме по энергетическим уровням, подуровням и орбиталям называют электронной структурой атома элемента. Электронные структуры часто изображают в виде *электронных формул*, в которых последовательно записывают условные обозначения полностью или частично заполненных подуровней и указывают число электронов на данном подуровне (надстрочным индексом). При составлении электронных формул атомов учитывают положение элементов в Периодической системе:

- порядковый номер элемента равен общему числу электронов в атоме, т. е. у каждого последующего элемента на один электрон больше, чем у предыдущего;

- номер периода равен числу энергетических уровней;
- номер группы, за редкими исключениями, равен числу валентных электронов (электронов), которые могут участвовать в образовании химической связи).

Электрон, который последним заполняет орбитали атома, определяет принадлежность элемента к соответствующему электронному семейству (s -, p -, d -, f -).

1.5. Электронные формулы элементов малых периодов

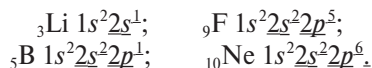
Первый период содержит два элемента: водород и гелий. Электронные формулы атомов этих элементов:



У атома гелия заканчивается формирование первого энергетического уровня. Оба элемента принадлежат к s -семейству, их называют s -элементами.

Второй период. В атомах элементов второго периода заполняется второй энергетический уровень, включающий s - и p -подуровни.

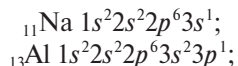
Примеры электронных формул:

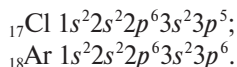


Первые два элемента (литий и бериллий) относят к s -элементам, остальные шесть — к p -элементам. Выделенные подчеркиванием фрагменты электронных формул соответствуют расположению валентных электронов.

Третий период. У элементов третьего периода заполняются $3s$ - и $3p$ -подуровни, остается незаполненным $3d$ -подуровень.

Примеры электронных формул:

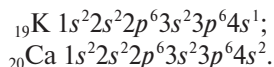




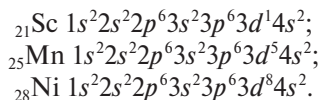
Третий период образован двумя s - и шестью p -элементами.

1.6. Электронные формулы элементов больших периодов

Четвертый период. В атомах первых двух элементов четвертого периода, калия и кальция, заполняется $4s$ -подуровень, энергия которого ниже, чем энергия $3d$ -подуровня:



Начиная со скандия происходит формирование электронного $3d$ -подуровня:



Электронная структура атомов некоторых элементов отличается от ожидаемой на основании общих закономерностей. Например, электронная формула атома хрома имеет вид

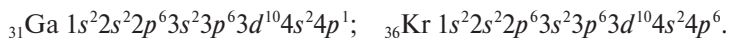


атома меди —



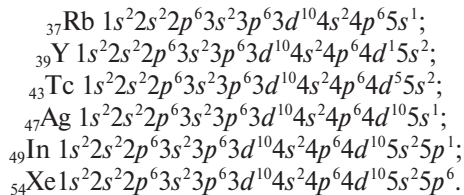
Это явление названо «провалом» электрона и обусловлено повышенной стабильностью наполовину (пять электронов) или полностью (десять электронов) заполненного d -подуровня.

После заполнения $3d$ -подуровня, начиная с галлия, происходит заполнение $4p$ -подуровня:

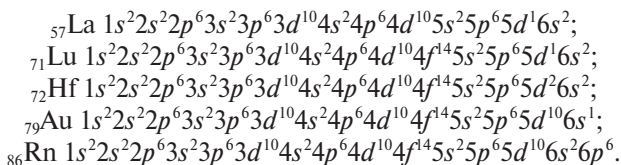


Четвертый период включает восемнадцать элементов, из них два *s*-, десять *d*- и шесть *p*-элементов.

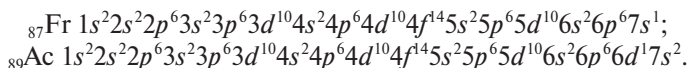
Пятый период. Порядок заполнения энергетических подуровней подобен тому, который наблюдается в четвертом периоде.



Шестой период. Аналогично предыдущим, начинается с двух *s*-элементов, цезия и бария, затем, вследствие энергетической близости *4f*- и *5d*-подуровней, у лантана появляется один электрон на *5d*-подуровне, а далее идет заполнение *4f*-подуровня (соответствующие четырнадцать *f*-элементов называют лантаноидами). В результате последний элемент в ряду лантаноидов, лютеций, имеет полностью заполненный четвертый энергетический уровень (32 электрона). У следующих за лантаном элементов идет заполнение *5d*-, а затем *6 p*-подуровней.



Седьмой период — незавершенный. Все атомы элементов этого периода являются радиоактивными. Порядок заполнения подуровней электронами тот же, что и у элементов шестого периода.



За актинием (Ac) следуют четырнадцать f -элементов — актиноидов, у которых идет заполнение электронами $5f$ -подуровня.

1.7. Примеры решения и оформления заданий

Пример 1. Укажите значения главного и орбитального квантовых чисел заданных подуровней, рассчитайте последовательность их заполнения в соответствии с правилами Клечковского: $5p7p7s$.

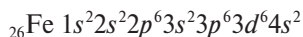
	$5p$	$7p$	$7s$
Значение n	5	7	7
Значение l	1	1	0
Сумма $(n+l)$	6	8	7

Последовательность заполнения: $5p$; $7s$; $7p$.

Пример 2. Для химических элементов с указанными порядковыми номерами:

- укажите их положение в Периодической системе Д. И. Менделеева (номер периода, номер группы, главная или побочная подгруппа);
- напишите электронную формулу атома;
- распределите валентные электроны по квантовым ячейкам.

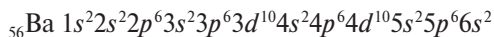
${}_{26}\text{Fe}$ — 4-й период, VIII группа, побочная подгруппа:



Валентные электроны: $3d^6$ $4s^2$



${}_{56}\text{Ba}$ — 6-й период, II группа, главная подгруппа.



Валентные электроны: $6s^2$



Пример 3. Напишите электронные формулы ионов F^- , Sn^{2+} .

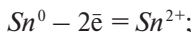
При образовании отрицательно заряженного иона нейтральный атом элемента принимает электроны:



электронная формула атома ${}_9F 1s^2 2s^2 2p^5$;

электронная формула иона $F^- 1s^2 2s^2 2p^6$.

При образовании положительно заряженного иона нейтральный атом элемента отдает электроны:

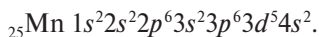


электронная формула атома ${}_{50}Sn 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^2$;

электронная формула иона $Sn^{2+} 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^0$.

Пример 4. По распределению валентных электронов $3d^5 4s^2$ определите элемент и напишите его электронную формулу.

Элемент находится в 4-м периоде, VII группе, побочной (B) подгруппе.



1.8. Задания для самостоятельной подготовки

Задание 1. Укажите значения главного и орбитального квантовых чисел данных подуровней, рассчитайте последовательность их заполнения в соответствии с правилами Клечковского.

- $3d$; $4s$; $4d$;
- $5s$; $3d$; $6p$;
- $6p$; $5p$; $4d$;
- $6d$; $5d$; $7p$;
- $4f$; $6p$; $4d$;
- $3p$; $4s$; $4d$.

Задание 2. Для химических элементов с указанными порядковыми номерами:

- укажите их положение в Периодической системе Д. И. Менделеева (номер периода, номер группы, главная или побочная подгруппа);
 - напишите электронную формулу атома;
 - распределите валентные электроны по квантовым ячейкам.
-
- 15; 74;
 - 23; 39;
 - 56; 82;
 - 18; 40;
 - 16; 72;
 - 17; 51.

Задание 3. Напишите электронные формулы ионов:



Задание 4. По распределению валентных электронов определите элемент и напишите его электронную формулу.



2. Классы неорганических веществ

Неорганические вещества можно разделить на две группы — *простые* и *сложные*.

Простые вещества образованы атомами одного химического элемента. Они включают *металлы* и *неметаллы*.

К металлам относится большая часть элементов Периодической системы (см. табл. П. 1).

Неметаллами являются F, Cl, Br, At, O, S, Se, Te, B, N, P, As, C, Si, H, а также благородные газы.

Сложные вещества (химические соединения) образованы атомами разных элементов. В соответствии с составом и свойствами можно выделить следующие классы неорганических соединений: оксиды, гидроксиды, соли.

2.1. Оксиды

Оксиды — сложные вещества, состоящие из какого-либо элемента и кислорода: $\text{Э}_m\text{O}_n$. Степень окисления кислорода в оксидах равна -2 .

Различают оксиды:

- солеобразующие (CuO , Al_2O_3 , SO_2 , N_2O_5 и др.);
- несолеобразующие, или безразличные (CO , NO , N_2O). Несолеобразующие оксиды не взаимодействуют с другими оксидами, водой и не образуют солей.

Солеобразующие оксиды, в свою очередь, подразделяют на *основные*, *кислотные* и *амфотерные*:

- основные оксиды образуют металлы в низких степенях окисления $+1$, $+2$; например, MnO , CaO , K_2O ;

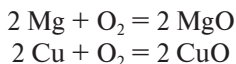
- кислотные — оксиды неметаллов (например, CO_2 , Cl_2O_7) и металлов в высоких степенях окисления +5, +6, +7, например, V_2O_5 , CrO_3 , Mn_2O_7 ;
- амфотерные — оксиды некоторых металлов в степенях окисления:
 - +2 — BeO , ZnO , SnO , PbO и др.;
 - +3 — Al_2O_3 , Ga_2O_3 , Cr_2O_3 , Fe_2O_3 и др.;
 - +4 — SnO_2 , PbO_2 , MnO_2 и др.

Эти оксиды проявляют и основные и кислотные свойства.

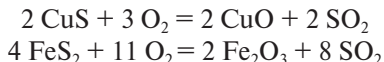
2.1.1. Основные оксиды

Способы получения:

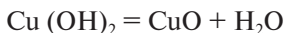
- окисление металлов кислородом —



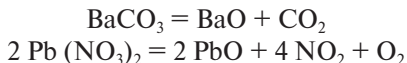
- окислительный обжиг солей —



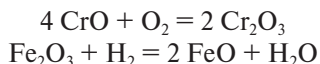
- термическое разложение нерастворимых гидроксидов —



- термическое разложение солей кислородсодержащих кислот (нитратов, карбонатов и др.) —

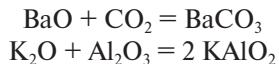


- окисление или восстановление других оксидов:

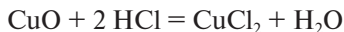


Основные оксиды реагируют:

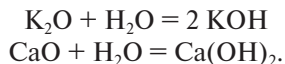
- с кислотными и амфотерными оксидами —



- с кислотами —



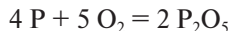
- с водой (оксиды щелочных и щелочно-земельных металлов)
с образованием щелочей —



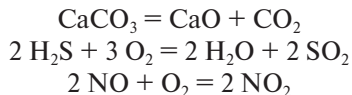
2.1.2. Кислотные оксиды

Кислотные оксиды могут быть получены методами, аналогичными методам получения основных оксидов:

- окисление простых веществ —



- разложение при нагревании или окисление сложных соединений, в том числе других оксидов —

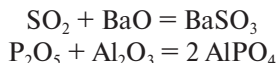


- взаимодействие солей с более сильными кислотами —

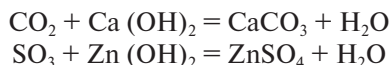


Кислотные оксиды взаимодействуют:

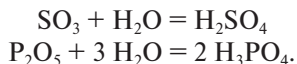
- с основными и амфотерными оксидами —



- с основаниями и амфотерными гидроксидами —



- с водой с образованием кислот (кроме SiO_2) —

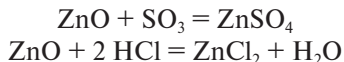


2.1.3. Амфотерные оксиды

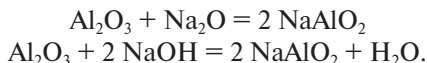
Способы получения амфотерных оксидов аналогичны способам получения кислотных и основных оксидов.

Амфотерные оксиды обладают двойственной природой — они одновременно способны к реакциям, в которые вступают как основные, так и кислотные оксиды:

- основной характер они проявляют при взаимодействии с кислотными оксидами и кислотами —



- кислотные свойства проявляют при взаимодействии с основными оксидами и щелочами —



2.2. Гидроксиды

Гидроксиды в зависимости от их химических свойств делят на *основные* (основания), *кислотные* (кислородсодержащие кислоты) и *амфотерные*. В состав гидроксида независимо от его свойств входят гидроксогруппы.

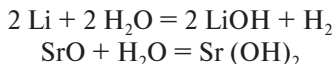
2.2.1. Основания

Основания — сложные соединения, состоящие из иона металла (или аммония) и одной или нескольких гидроксогрупп.

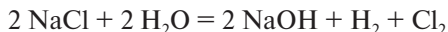
Гидроксиды щелочных и щелочно-земельных металлов хорошо растворимы в воде, их называют щелочами.

Способы получения:

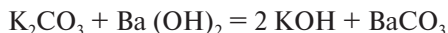
- щелочи получают взаимодействием щелочных и щелочно-земельных металлов или их оксидов с водой —



- промышленным способом получения щелочей является электролиз водных растворов хлоридов —

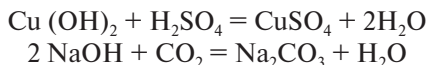


- основания могут быть получены в ходе реакции ионного обмена между солью и щелочью —

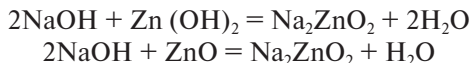


Основания взаимодействуют:

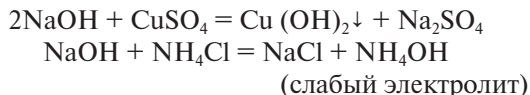
- с кислотами и кислотными оксидами —



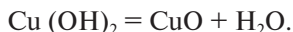
- с амфотерными оксидами и гидроксидами с образованием соли и воды —



- с солями, если в результате реакции образуется труднорастворимое соединение (см. табл. П. 2) или слабый электролит —



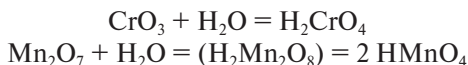
- нерастворимые в воде основания при нагревании разлагаются с образованием оксидов —



2.2.2. Кислоты

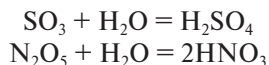
Кислоты — сложные химические соединения, состоящие из ионов водорода и кислотных остатков (анионов). Кислотные остатки в реакциях обмена переходят в состав другого соединения без изменения.

Чтобы написать формулу кислоты по ее оксиду, следует к оксиду добавить одну (две) молекулы воды. Например, по оксидам CrO_3 , Mn_2O_7 составим формулы кислот:

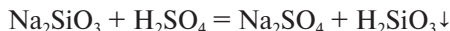


Способы получения кислот:

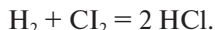
- растворение в воде кислотных оксидов —



- слабые или летучие кислоты образуются при взаимодействии их солей с более сильными кислотами —

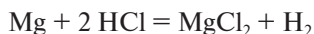


- бескислородные кислоты получают растворением в воде водородных соединений, которые можно получить прямым взаимодействием неметаллов и водорода —

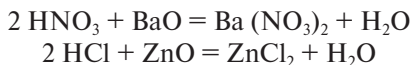


Кислоты взаимодействуют:

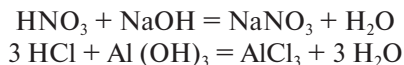
- с металлами —



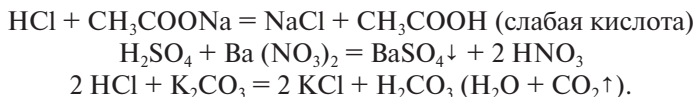
- основными и амфотерными оксидами —



- основаниями и амфотерными гидроксидами —



- солями, если в результате реакции образуются более слабая кислота, малорастворимое или летучее соединение —



2.2.3. Амфотерные гидроксиды

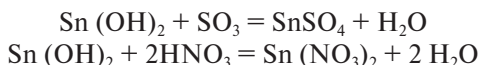
Амфотерные гидроксиды способны проявлять как основные, так и кислотные свойства, они, как правило, нерастворимы в воде.

Амфотерные гидроксиды записывают в форме основания и в форме кислоты, например, $\text{Be}(\text{OH})_2$ можно представить как H_2BeO_2 .

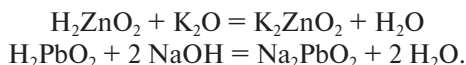
Способы получения амфотерных гидроксидов аналогичны способам получения оснований.

Химические свойства:

- основные свойства амфотерных гидроксидов проявляются в реакциях с кислотными оксидами и кислотами —



- кислотные свойства проявляются в реакциях с основными оксидами и щелочами —



2.3. Соли

Соли — это продукты замещения ионов водорода в кислоте на катионы металлов или аммония, или продукты замещения гидроксогрупп у оснований (или амфотерных гидроксидов) на кислотные остатки.

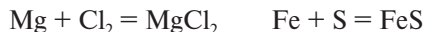
По составу выделяют соли:

- средние — продукты полного замещения ионов водорода в кислоте — K_2SO_4 , CrCl_3 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$;
- кислые — это продукты неполного замещения ионов водорода в кислоте на катион металла (аммония) — NaHCO_3 , $\text{Ca}(\text{HSO}_3)_2$, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$;
- основные — продукты неполного замещения гидроксогрупп в основании кислотным остатком — $(\text{FeOH})_2\text{SO}_4$, AlOHCl_2 , CoOHNO_3 .

2.3.1. Средние соли

Способы получения — взаимодействие:

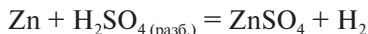
- простых веществ —



- двух оксидов разного характера —



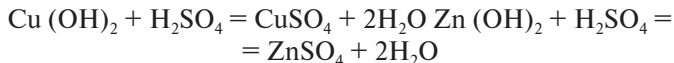
- металла с кислотой —



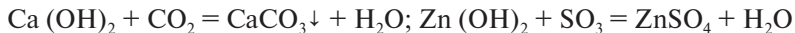
- оксида (основного или амфотерного) с кислотой —



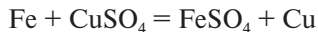
- основания или амфотерного гидроксида с кислотой —



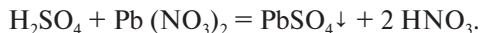
- взаимодействие основного или амфотерного гидроксида с кислотным оксидом —



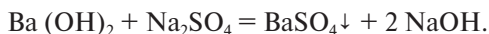
- металла с солью —



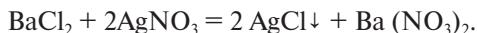
- кислоты с солью —



- щелочи с солью —



- двух солей —



Последние три способа получения возможны, если в качестве продукта реакции получаются осадок, газ или слабый электролит. Они также характеризуют химические свойства солей.

2.3.2. Кислые соли

Кислые соли образуют только слабые многоосновные кислоты. Почти все кислые соли хорошо растворимы в воде.

В формулах кислых солей записывают сначала ионы металла или аммония, затем H^+ и ионы кислотного остатка. При составлении формул следует помнить, что молекула должна быть электронейтральной, т. е. сумма зарядов ионов должна быть равна нулю. Если сумма не равна нулю, то в формуле должны быть индексы.

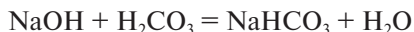
Порядок написания формулы кислой соли сводится к следующему:

$\text{Ca}^{2+}, \text{H}^+, \text{CO}_3^{2-}$ представляют заряды ионов, считают их сумму $2 + 1 - 2 \neq 0$	$\text{Ca}(\text{HCO}_3)$ в скобки заключают ионы H^+ и кислотного остатка	$\text{Ca}^{2+}(\text{HCO}_3)^-$ считают суммарный заряд иона в скобках $1 - 2 = -1$	$\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ записывают формулу соли, используя индексы
---	--	--	---

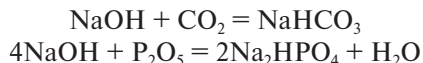
Название кислой соли образуют добавлением к аниону приставки «гидро» с указанием числа атомов водорода в кислотном остатке. Например: Na_2HPO_4 — гидрофосфат натрия, NaH_2PO_4 — дигидрофосфат натрия.

Способы получения — взаимодействие:

- кислоты и недостатка основания —



- кислотного оксида с недостатком основания —



- кислоты и недостатка основного оксида —



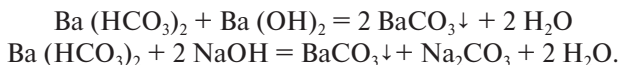
- средней соли с одноименной кислотой —



- средней соли с недостатком более сильной кислоты —



Кислую соль можно перевести в среднюю, если добавить к ней основание (щелочь):



2.3.3. Основные соли

Основные соли образуют основания (слабые электролиты), содержащие две и более гидроксогрупп. Основные соли, как и соответствующие основания, малорастворимы в воде.

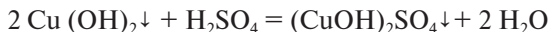
В формулах основных солей записывают сначала ионы металла, затем гидроксогруппу и далее — ионы кислотного остатка. При составлении формул основных солей учитывают электронейтральность молекул.

$\text{Cu}^{2+}, \text{OH}^-, \text{SO}_4^{2-}$ проставляют заряды ионов, считают их сумму $2 - 1 - 2 \neq 0$	$(\text{CuOH})\text{SO}_4$ в скобки заключают ионы металла и OH^-	$(\text{CuOH})^+\text{SO}_4^{2-}$ считают суммарный заряд иона в скобках $2 - 1 = +1$	$(\text{CuOH})_2\text{SO}_4$ записывают формулу соли, используя индексы
---	---	---	--

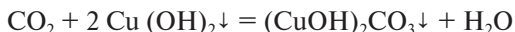
Название основной соли образуют добавлением к аниону приставки «гидроксо» с указанием количества гидроксогрупп. Например: FeOHCl_2 — гидроксохлорид железа (III), $\text{Fe}(\text{OH})_2\text{Cl}$ — дигидроксохлорид железа (III).

Способы получения — взаимодействие:

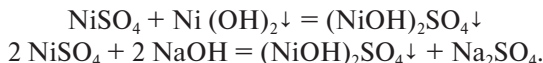
- основания с недостатком кислоты —



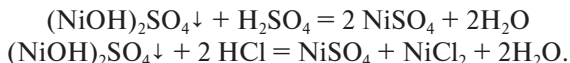
- кислотного оксида с избытком основания —



- нормальной соли и основания —



Основную соль можно перевести в среднюю, если подействовать на нее кислотой:



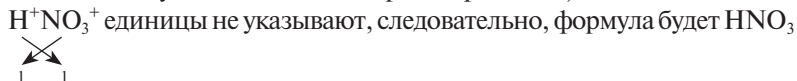
2.4. Примеры решения заданий

Пример 1. Составьте формулы веществ из предложенных ионов:

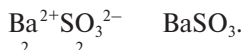


При составлении формул соединений следует руководствоваться правилом электронейтральности формул, т. е. сумма степеней окисления всех атомов (или зарядов всех ионов) в формуле должна быть равна нулю.

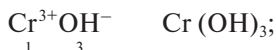
При написании формул соединений степени окисления атомов (заряды ионов) приписывают как индексы крест накрест (заряды большинства ионов указаны в таблице растворимости):



при возможности индексы сокращают:



Если ион сложный (состоит из нескольких элементов), его следует заключить в скобки:



Пример 2. Укажите характер (кислотный, основной, амфотерный) оксидов: CaO ; SO_2 ; Al_2O_3 ; CrO_3 ; ZnO .

CaO — основной оксид — оксид металла в низкой степени окисления (+2).

SO_2 — кислотный оксид — оксид неметалла.

Al_2O_3 — амфотерный оксид — оксид металла в степени окисления (+3).

CrO_3 — кислотный оксид — оксид металла в высокой степени окисления (+6).

ZnO — амфотерный оксид — оксид металла в степени окисления (+2) — одно из исключений.

Пример 3. Составьте формулы гидроксидов, соответствующие предложенным оксидам: NiO , CO_2 , ZnO , V_2O_5 .

NiO — основной оксид, следовательно, в качестве гидроксида ему соответствует основание, в формуле основания количество гидроксо- групп равно степени окисления элемента: Ni(OH)₂.

CO₂ — кислотный оксид, ему соответствует кислота:



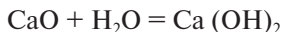
ZnO — амфотерный оксид, следовательно, ему соответствует амфотерный гидроксид Zn(OH)₂, который также можно записать и в кислотной форме H₂ZnO₂.

V₂O₅ — кислотный оксид, ему соответствует кислота:



Пример 4. Напишите уравнения возможных реакций взаимодействия предложенных оксидов с водой: CaO; SO₂; Al₂O₃; Li₂O; Mn₂O₇.

CaO — основной оксид, оксид щелочно-земельного металла (II группа А подгруппа), взаимодействует с водой с образованием основания (щелочи):



SO₂ — кислотный оксид, взаимодействует с водой с образованием кислоты:



Al₂O₃ — амфотерный оксид, с водой не взаимодействует.

Li₂O — основной оксид, оксид щелочного металла, взаимодействует с водой с образованием основания:



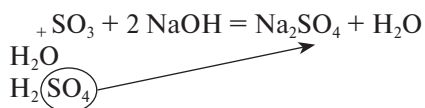
Mn₂O₇ — кислотный оксид, взаимодействует с водой с образованием кислоты



Пример 5. Напишите уравнения реакций взаимодействия NaOH и H₂SO₄ с предложенными оксидами: SO₃, NiO, Al₂O₃

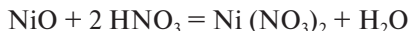
При написании уравнений реакции следует учесть, что кислотные оксиды взаимодействуют с основаниями, а основные оксиды — с кислотами, амфотерные оксиды взаимодействуют и с кислотами (проявляя основные свойства) и с основаниями (проявляя кислотные свойства).

SO₃ — кислотный оксид — с кислотами не взаимодействует, взаимодействует с основаниями:

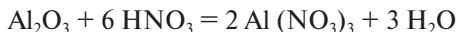


(при написании формулы соли для определения кислотного остатка следует составить формулу кислоты, соответствующей кислотному оксиду).

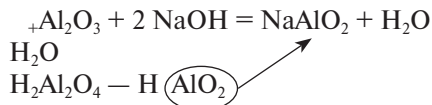
NiO — основной оксид — с основаниями не взаимодействует, взаимодействует с кислотами:



Al₂O₃ — амфотерный оксид, взаимодействует с кислотами:

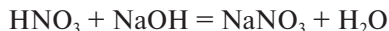


и с основаниями (при написании формулы соли для определения кислотного остатка также составим формулу кислоты, соответствующей амфотерному оксиду):

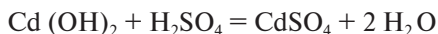


Пример 6. Напишите уравнения возможных реакций взаимодействия HNO₃, Cd(OH)₂, Sn(OH)₂ с H₂SO₄ и NaOH.

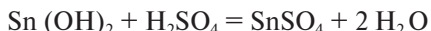
HNO_3 — кислота: с кислотами не взаимодействует, реагирует с основаниями, с образованием соли и воды:



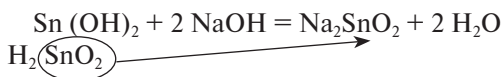
$\text{Cd}(\text{OH})_2$ — основание: с основаниями не взаимодействует, взаимодействует с кислотами, продуктами реакции являются соль и вода:



$\text{Sn}(\text{OH})_2$ — амфотерный гидроксид реагирует с кислотами, проявляя основной характер:

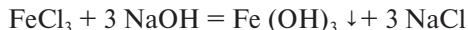


и с основаниями, проявляя кислотный характер (для написания формулы полученной соли удобно записать амфотерный гидроксид в форме кислоты):



Пример 7. Напишите уравнения возможных реакций взаимодействия солей FeCl_3 , K_3PO_4 , NaHCO_3 , $(\text{CuOH})_2\text{SO}_4$ с NaOH и H_2SO_4 .

Соли способны взаимодействовать с кислотами и основаниями, вступая в реакции ионного обмена, протекание которых возможно, если в качестве продукта реакции образуется малорастворимое соединение, слабый электролит или газ:



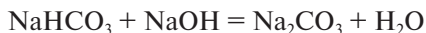
Реакция возможна, так как образуется малорастворимое соединение $\text{Fe}(\text{OH})_3$.



Реакция невозможна, так как в результате реакции можно было ожидать образование $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ и HCl : оба вещества растворимы и являются сильными электролитами.



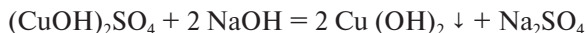
Реакция невозможна, так как в результате реакции можно было ожидать образование KOH и Na_3PO_4 : оба вещества растворимы и являются сильными электролитами.



Реакция взаимодействия кислой соли и основания возможна, она приводит к образованию средней соли и воды (слабый электролит).



Реакция взаимодействия кислой соли и кислоты возможна, она приводит к образованию слабой, неустойчивой кислоты H_2CO_3 и средней соли.



Реакция взаимодействия основной соли и основания (щелочи) возможна, она приводит к образованию нерастворимого основания $\text{Cu}(\text{OH})_2$ и средней соли.



Реакция взаимодействия основной соли и кислоты возможна, она приводит к образованию средней соли и воды (слабый электролит).

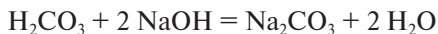
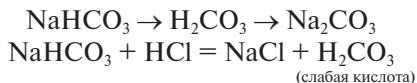
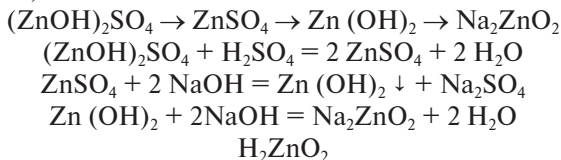
Пример 8. Составьте уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить предложенные превращения.

Для каждого этапа превращения следует подобрать реагент так, чтобы реакция соответствовала условиям протекания обменных реакций.

При этом следует учитывать:

- чтобы ввести в состав продукта ионы OH^- , например для превращения $\text{ZnSO}_4 \rightarrow \text{Zn}(\text{OH})_2$, следует добавить щелочь (NaOH, KOH или др.);

- чтобы ввести в состав продукта ионы H^+ , например для превращения $\text{NaHCO}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{CO}_3$, следует добавить кислоту (HCl , HNO_3 , H_2SO_4 или др.);
- для связывания (удаления) ионов H^+ , например для превращения $\text{H}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3$, к исходному веществу следует добавить щелочь;
- для связывания (удаления) ионов OH^- , например для превращения $(\text{ZnOH})_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{ZnSO}_4$, к исходному веществу следует добавить кислоту;
- амфотерные гидроксиды можно записывать в кислотной форме, например, $\text{Zn}(\text{OH})_2 (\text{H}_2\text{ZnO}_2) \rightarrow \text{Na}_2\text{ZnO}_2$ (для данного превращения требуется добавление щелочи для связывания ионов H^+).



2.5. Задания для самостоятельной подготовки

1. Для предложенных соединений:

- укажите их класс;
- напишите уравнения возможных реакций взаимодействия с K_2O , SO_3 , HCl , NaOH .
- ZnO , KOH , H_2CO_3
- Al_2O_3 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, H_2SiO_3
- BeO , H_2Se , $\text{Al}(\text{OH})_3$
- HNO_3 , Cr_2O_3 , $\text{Sr}(\text{OH})_2$
- P_2O_5 , KOH , $\text{Cr}(\text{OH})_3$

2. Составьте уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить следующие превращения:

- $\text{H}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{K}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{KHCO}_3 \rightarrow \text{K}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{MgCO}_3$
- $\text{Al}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \rightarrow \text{AlOHSO}_4 \rightarrow \text{Al}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{KAlO}_2$
- $\text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \rightarrow \text{CaHPO}_4 \rightarrow \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \rightarrow \text{CaCl}_2$
- $\text{Mg}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{MgCl}_2 \rightarrow \text{MgOHCl} \rightarrow \text{MgCl}_2 \rightarrow \text{Mg}(\text{OH})_2$
- $\text{Zn}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{K}_2\text{ZnO}_2 \rightarrow \text{Zn}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{ZnSO}_4 \rightarrow \text{Zn}(\text{OH})_2$

3. Основы химической термодинамики

3.1. Основные понятия химической термодинамики

Химическая термодинамика — наука, изучающая энергетические эффекты химических реакций.

Объектами изучения химической термодинамики являются разнообразные системы.

Система — часть пространства, содержащая одно или несколько веществ, отделенная от внешней среды реальной или воображаемой границей.

Фаза — часть системы, однородная по составу и свойствам, отделенная от других частей системы поверхностью раздела.

Например, насыщенный водный раствор соли состоит из трех фаз: кристаллическая соль, водный раствор соли и пары воды над раствором.

Систему, состоящую из нескольких фаз, называют *гетерогенной*, однофазную систему — *гомогенной*.

По характеру взаимодействия с внешней средой выделяют три типа систем:

- *открытая* — система, для которой возможен обмен веществом и энергией с внешней средой;
- *закрытая* — система, для которой исключен обмен веществом и возможен обмен энергией с внешней средой;
- *изолированная* — система, для которой исключен обмен веществом и энергией с внешней средой.

Самый распространенный тип систем — открытые. Примеры открытых систем: сосуд с кипящей водой, горящая спичка и т. п. Примером закрытой системы является запаянный сосуд с взаимодействующими веществами. Изолированные системы в природе не существуют. Воображаемые изолированные системы используют в науке для различных теоретических построений.

В термодинамике для описания состояния систем используют ряд термодинамических функций:

U — внутренняя энергия;

H — энтальпия;

S — энтропия;

G — энергия Гиббса.

Все термодинамические функции являются функциями состояния. Общие свойства функций состояния:

- численные значения однозначно определяются составом системы и ее параметрами;
- изменение при переходе системы из одного состояния в другое не зависит от пути перехода и может быть найдено как разность конечного и начального значений функции.

3.2. Внутренняя энергия. Первое начало термодинамики

Внутренняя энергия (U) — сумма кинетической энергии движения и потенциальной энергии взаимодействия структурных единиц (молекул, атомов, ядер, электронов и др.) в системе.

Во внутреннюю энергию системы не входят кинетическая и потенциальная энергия системы в целом.

Внутренняя энергия системы зависит от ее природы, агрегатного состояния и массы образующих систему веществ, температуры. Единица измерения — кДж.

Определение абсолютного значения внутренней энергии системы невозможно, так как невозможен количественный учет всех составляющих. В ходе химических реакций происходит изменение внутренней энергии системы. Его можно определить, пользуясь *первым началом термодинамики*.

Изменение внутренней энергии закрытой системы определяется количеством переданной теплоты и совершенной работой.

Соответствующее математическое выражение имеет вид

$$\Delta U = Q - A,$$

где ΔU — изменение внутренней энергии; Q — теплота; A — работа.

3.3. Тепловые эффекты химических реакций. Энтальпия

В ходе химической реакции за счет изменения внутренней энергии может выделяться или поглощаться теплота и совершаться работа.

Количество теплоты, которое выделяется или поглощается в результате химической реакции, называют ее тепловым эффектом.

Единица измерения тепловых эффектов — кДж.

В соответствии с первым началом термодинамики

$$Q = \Delta U + A.$$

В большинстве химических реакций единственным видом работы, которая совершается системой, является работа расширения

$$A = p\Delta V,$$

где p — давление; ΔV — изменение объема системы.

Тогда количество теплоты

$$Q = \Delta U + p\Delta V.$$

Для изохорных процессов (протекающих при постоянном объеме)

$$\Delta V = 0, \quad A = p\Delta V = 0, \\ Q_V = \Delta U.$$

Тепловой эффект изохорного процесса (Q_V) равен изменению внутренней энергии системы.

Для изобарных процессов (протекающих при постоянном давлении)

$$Q_p = \Delta U + p\Delta V.$$

При переходе системы в ходе химической реакции из состояния 1 в состояние 2

$$\Delta U = U_2 - U_1, \quad \Delta V = V_2 - V_1,$$

$$Q_p = (U_2 - U_1) + p(V_2 - V_1) = (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1).$$

В термодинамике введена функция состояния H — энтальпия, связанная с внутренней энергией и параметрами системы.

Математическое определение энтальпии:

$$H = U + pV.$$

Таким образом,

$$Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H.$$

Тепловой эффект реакции при постоянном давлении (Q_p) равен изменению энтальпии.

Большинство химических реакций проходит в условиях постоянного давления, тепловые эффекты выражают величиной ΔH , которую называют энтальпией химической реакции.

3.4. Основы термохимии. Термохимические уравнения

Термохимия — раздел химической термодинамики, изучающий тепловые эффекты химических реакций.

В соответствии с тепловыми эффектами реакции можно разделить на две группы:

- *экзотермические* — идут с выделением теплоты ($\Delta H < 0$);
- *эндотермические* — идут с поглощением теплоты ($\Delta H > 0$).

Уравнения химических реакций, записанные с указанием значения энтальпии ΔH (кДж) и агрегатного состояния участвующих в реакции веществ, называют *термохимическими уравнениями*. Агрегатные состояния веществ обозначают подстрочными индексами: т — твердое или к — кристаллическое, ж — жидкое, г — газообразное, р — раствор.

Значение ΔH зависит от природы и агрегатного состояния веществ, участвующих в реакции, температуры, давления. Для большинства ре-

акций изменение энтальпий в пределах температур, имеющих практическое значение, относительно невелико.

Как правило, значение энтальпии химической реакции указывают для стандартных условий.

Стандартные условия:

- участвующие в реакции вещества чистые,
- температура 298 К,
- парциальные давления газов или атмосферное давление $1,013 \cdot 10^5$ Па,
- концентрация частиц для реакций в растворах 1 моль/л.

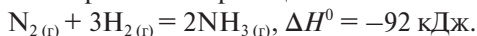
Термодинамические величины, определенные для стандартных условий, отмечают надстрочным индексом «⁰» (например, ΔH^0).

Примеры термохимических уравнений:

эндотермическая реакция



экзотермическая реакция

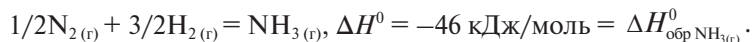


В справочных таблицах термодинамических величин приводят не энтальпии конкретных реакций, а стандартные энтальпии образования веществ.

Энтальпией образования вещества называют энтальпию реакции образования 1 моль данного вещества из простых веществ, устойчивых в стандартных условиях.

Из определения следует, что *энтальпии образования простых веществ равны нулю*. В обозначении энтальпии образования вещества, как правило, указывают его формулу, например $\Delta H^0_{\text{обр NH}_{3(\text{г})}}$. Индекс «обр» можно не записывать: $\Delta H^0_{\text{NH}_{3(\text{г})}}$.

С термохимическими уравнениями можно проводить простейшие математические действия: складывать, вычитать, умножать или делить на какое-либо число. Разделим уравнение реакции синтеза аммиака на два, чтобы оно соответствовало реакции образования 1 моль аммиака:



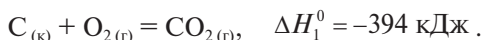
Используя справочные значения энтальпий образования веществ, можно рассчитать энтальпию любой химической реакции на основании закона Гесса.

3.5. Термохимические расчеты. Закон Гесса

Основной закон термохимии установлен Г. И. Гессом (1840).

Энтальпии реакций, протекающих при постоянном давлении или при постоянном объеме, не зависят от пути протекания процесса (то есть от характера и числа промежуточных стадий), а определяются лишь начальным и конечным состояниями системы.

Проиллюстрировать закон Гесса можно на примере реакции образования оксида углерода (IV):



Эта же реакция может осуществляться другим путем, с образованием промежуточного продукта — оксида углерода (II):

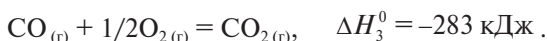
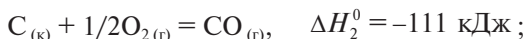
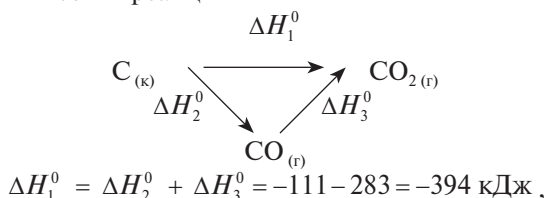


Схема химических реакций



т. е. энтальпия реакции, протекающей разными путями, одинакова.

При проведении термохимических расчетов пользуются следствиями закона Гесса.

Следствие 1. Энтальпия реакции равна разности сумм энтальпий образования продуктов реакции и исходных веществ с учетом стехиометрических коэффициентов.

Стандартная энтальпия реакции

$$\Delta H^0 = \sum n_{\text{прод}} \Delta H_{\text{обр.прод}}^0 - \sum n_{\text{исх}} \Delta H_{\text{обр.исх}}^0,$$

где $\Delta H_{\text{обр.исх}}^0$, $\Delta H_{\text{обр.прод}}^0$ — стандартные энтальпии образования исходных веществ и продуктов реакции; $n_{\text{прод}}$, $n_{\text{исх}}$ — стехиометрические коэффициенты (коэффициенты в уравнении реакции).

Таким образом, стандартную энтальпию любой реакции можно рассчитать по имеющимся в таблицах термодинамических величин стандартным энтальпиям образования веществ.

Следствие 2. Энтальпия прямой реакции равна по модулю и противоположна по знаку энтальпии обратной реакции.

К примеру, термохимическое уравнение реакции разложения карбоната кальция



Обратной реакции соответствует термохимическое уравнение



3.6. Энтропия

Одним из основных вопросов при изучении закономерностей химических процессов является вопрос о направлении самопроизвольных реакций.

Большинство реакций в природе — экзотермические: горение, коррозия металлов и другие. Тем не менее, использовать величину ΔH для оценки возможности прохождения реакции нельзя. Известны самопроизвольные эндотермические процессы (реакции растворения многих веществ) или процессы, не сопровождающиеся тепловыми эффектами (смешение газов).

Движущей силой таких процессов является стремление системы достичь более неупорядоченного состояния.

Мера неупорядоченности системы — энтропия.

Энтропия — функция, изменение которой равно отношению теплоты, поглощенной системой, к абсолютной температуре:

$$\Delta S = \frac{Q}{T},$$

где Q — количество теплоты, получаемое системой при температуре T .

Отсюда следует, что подведенная при постоянной температуре теплота расходуется на увеличение энтропии.

Состояние системы можно характеризовать по-разному:

- значениями параметров (температура, давление, объем), которые определяют *макросостояние* системы;
- совокупностью *микросостояний* системы, которые определяются распределением частиц по доступным уровням энергии.

Поскольку все тела состоят из множества частиц, имеющих множество доступных уровней энергии, каждому макросостоянию отвечает огромное количество различных микросостояний.

Число микросостояний, соответствующее данному макросостоянию системы при заданных объеме и внутренней энергии, называют *термодинамической вероятностью (W) состояния*.

Энтропия служит мерой термодинамической вероятности данного состояния системы и определяется по формуле Больцмана

$$S = k \cdot \ln W,$$
$$k = \frac{R}{N_A},$$

где k — постоянная Больцмана; R — универсальная газовая постоянная; N_A — число Авогадро.

Значение энтропии любого вещества можно определить экспериментально. Энтропию измеряют в Дж/(моль·К). Энтропия зависит от природы веществ, агрегатного состояния, температуры, давления. В таблицах термодинамических величин приводят значения

стандартных энтропий веществ (или S^0). *Стандартная энтропия простых веществ не равна нулю.*

Энтропия совершенного кристалла любого вещества при абсолютном нуле равна нулю.

Пример справочных данных для различных агрегатных состояний воды приведен в таблице.

Вещество	$\text{H}_2\text{O}_{(к)}$	$\text{H}_2\text{O}_{(ж)}$	$\text{H}_2\text{O}_{(г)}$
S^0 , Дж/(моль · К)	44,8	70,1	188,7

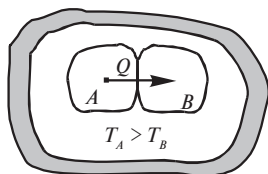
По мере перехода твердое вещество \rightarrow жидкость \rightarrow газ происходит увеличение неупорядоченности в системе и соответственное возрастание энтропии.

3.7. Второе начало термодинамики

Представляет интерес использование энтропии для характеристики направления самопроизвольного процесса в системе.

Согласно второму началу термодинамики в изолированных системах самопроизвольно проходят только процессы, сопровождающиеся увеличением энтропии.

Это положение проиллюстрируем на частном примере — теплообмене в изолированной системе между соприкасающимися телами



A и B , обладающими различной температурой ($T_A > T_B$). Между веществами будет происходить процесс самопроизвольной передачи теплоты от более нагретого вещества A к менее нагретому веществу B .

Для вещества A изменение энтропии составит $\Delta S_A = -\frac{Q}{T_A}$, для вещества B $\Delta S_B = \frac{Q}{T_B}$, знак минус в выражении для ΔS_A учитывает *отвод* теплоты от вещества A .

Общее изменение энтропии системы

$$\Delta S = \Delta S_A + \Delta S_B = \frac{Q}{T_A} + \frac{Q}{T_B} = Q \frac{(T_A - T_B)}{T_A T_B}.$$

Поскольку $T_A > T_B$, значение $\Delta S > 0$, т. е. энтропия увеличивается.

3.8. Изменение энтропии в ходе химических реакций

Энтропия возрастает при нагревании, плавлении, сублимации, испарении, реакциях с увеличением количества газообразных веществ, растворении веществ и других процессах, сопровождающихся ростом неупорядоченности. Процессы, связанные с увеличением упорядоченности, — охлаждение, кристаллизация, конденсация, реакции с уменьшением количества газообразных веществ характеризуются уменьшением энтропии.

Изменение энтропии в ходе химической реакции в стандартных условиях ΔS^0 рассчитывают аналогично значению ΔH^0 :

$$\Delta S^0 = \sum n_{\text{прод}} S_{\text{прод}}^0 - \sum n_{\text{исх}} S_{\text{исх}}^0,$$

где $S_{\text{исх}}^0$, $S_{\text{прод}}^0$ — стандартные энтропии исходных веществ и продуктов реакции; $n_{\text{прод}}$, $n_{\text{исх}}$ — стехиометрические коэффициенты.

3.9. Энергия Гиббса. Термодинамическая возможность прохождения химической реакции

Осуществление химических реакций определяется совместным действием двух факторов: стремлением системы к снижению энергии и к возрастанию энтропии. Для их оценки используют величины ΔH и ΔS , которые в термодинамике связаны соотношением

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \text{ при } p, T = \text{const.}$$

Величина G — энергия Гиббса, термодинамическая функция, имеющая математическое определение:

$$G = H - TS \quad \text{при } p, T = \text{const.}$$

Величину ΔG используют для оценки возможности самопроизвольного прохождения химических реакций.

В закрытой системе при постоянной температуре и давлении возможны только такие самопроизвольные процессы, в ходе которых энергия Гиббса уменьшается ($\Delta G < 0$).

Процессы, отвечающие условию $\Delta G < 0$, называют *термодинамически возможными*. Значение $\Delta G > 0$ соответствует термодинамически невозможным процессам.

Для *обратимых* химических процессов:

если $\Delta G < 0$, — возможна самопроизвольная прямая реакция;

если $\Delta G > 0$, — возможна самопроизвольная обратная реакция;

значение $\Delta G = 0$ соответствует состоянию химического равновесия.

Особенности терминологии таковы, что величину ΔG — изменение энергии Гиббса в ходе химической реакции — чаще называют *энергией Гиббса химической реакции*. Величина ΔG зависит от природы и агрегатного состояния участвующих в реакции веществ, давления, температуры. Единица измерения ΔG — кДж.

3.10. Влияние температуры на направление химической реакции

Проанализируем зависимость энергии Гиббса химической реакции от температуры, $\Delta G = f(T)$.

Для произвольной температуры T можно записать выражение

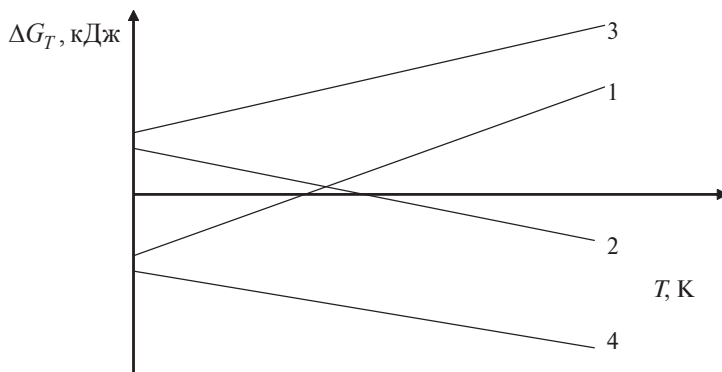
$$\Delta G_T = \Delta H_T - T\Delta S_T,$$

в которое входят значения функций при температуре T . Если пренебречь зависимостями величин ΔH и ΔS от температуры, уравнение принимает вид

$$\Delta G_T \approx \Delta H - T\Delta S$$

и является уравнением прямой в координатах $(T - \Delta G_T)$.

Возможны четыре варианта расположения прямой по отношению к осям координат в зависимости от знаков ΔH и ΔS .



1. $\Delta H < 0$, $\Delta S < 0$. Экзотермические реакции, сопровождающиеся уменьшением энтропии, термодинамически возможны при низких температурах, при высоких температурах возможны обратные реакции.

Пример реакции: $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 = 2\text{NH}_3$.

2. $\Delta H > 0$, $\Delta S > 0$. Эндотермические реакции, сопровождающиеся увеличением энтропии, термодинамически возможны при высоких температурах, при низких температурах возможны обратные реакции.

Пример реакции: $\text{CaCO}_3 = \text{CaO} + \text{CO}_2$.

3. $\Delta H > 0$, $\Delta S < 0$. Значение $\Delta G > 0$ во всем диапазоне температур, т. е. эндотермические реакции, сопровождающиеся уменьшением энтропии, при любых температурах термодинамически невозможны.

Пример реакции: $\text{N}_2 + 2\text{O}_2 = 2\text{NO}_2$.

4. $\Delta H < 0$, $\Delta S > 0$. Значение $\Delta G < 0$ во всем диапазоне температур, т. е. экзотермические реакции, сопровождающиеся увеличением энтропии, при любых температурах термодинамически возможны.

Пример реакции: $2\text{C} + \text{O}_2 = 2\text{CO}$.

3.11. Расчет стандартной энергии Гиббса химической реакции

В таблицах термодинамических величин приводят значения энергии Гиббса образования химических веществ в стандартных условиях $\Delta G_{\text{обр}}^0$.

Энергией Гиббса образования химических веществ называют энергию Гиббса реакции образования 1 моль данного вещества из простых веществ, устойчивых в стандартных условиях.

Энергии Гиббса образования простых веществ равны нулю. Стандартную энергию Гиббса реакции ΔG^0 по справочным данным можно рассчитать двумя способами.

Способ 1. Значение ΔG^0 рассчитывают по стандартным энергиям Гиббса образования химических веществ:

$$\Delta G^0 = \sum n_{\text{прод}} \Delta G_{\text{обр.прод}}^0 - \sum n_{\text{исх}} \Delta G_{\text{обр.исх}}^0 ,$$

где $\Delta G_{\text{обр.исх}}^0$, $\Delta G_{\text{обр.прод}}^0$ — стандартные энергии Гиббса образования исходных веществ и продуктов реакции; $n_{\text{прод}}$, $n_{\text{исх}}$ — стехиометрические коэффициенты.

Способ 2. Значение ΔG^0 рассчитывают по значениям стандартных энтальпий образования $\Delta H_{\text{обр}}^0$ и стандартных энтропий веществ S^0 .

Стандартная энтальпия реакции:

$$H^0 = \sum n_{\text{прод}} H_{\text{обр.прод}}^0 - \sum n_{\text{исх}} H_{\text{обр.исх}}^0 ,$$

стандартное изменение энтропии:

$$\Delta S^0 = \sum n_{\text{прод}} S_{\text{прод}}^0 - \sum n_{\text{исх}} S_{\text{исх}}^0 .$$

Стандартную энергию Гиббса реакции находят подстановкой величин ΔH^0 , ΔS^0 и $T = 298 \text{ K}$ в уравнение

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 .$$

Расчетное значение ΔG^0 позволяет сделать вывод о термодинамической возможности процесса *в стандартных условиях*:

- $\Delta G^0 < 0$ — реакция термодинамически возможна;
- $\Delta G^0 > 0$ — реакция термодинамически невозможна.

3.12. Примеры решения заданий

Пренебрегая температурной зависимостью, вычислить стандартные изменения энтальпии, энтропии, энергии Гиббса в реакции



Определить температуру, при которой устанавливается химическое равновесие реакции, и сделать вывод о термодинамической возможности протекания реакции в прямом направлении.

Решение

1. Произведем расчет стандартного изменения энтальпии реакции:

$$\begin{aligned}\Delta H_{\text{х.р}}^0 &= \sum n\Delta H_{\text{обр.прод.}}^0 - \sum m\Delta H_{\text{обр.исх.}}^0 = \\ &= 2 \cdot \Delta H_{\text{обр.}}^0(\text{CO}) - (\Delta H_{\text{обр.}}^0(\text{CO}_2) + \Delta H_{\text{обр.}}^0(\text{C})) = \\ &= 2 \cdot (-110,5) - (-393,5 + 0) = 172,5 \text{ кДж}.\end{aligned}$$

$\Delta H_{\text{х.р}}^0 > 0$ — реакция эндотермическая.

2. Стандартное изменение энтропии реакции равно:

$$\begin{aligned}\Delta S_{\text{х.р}}^0 &= \sum nS_{\text{прод.}}^0 - \sum mS_{\text{исх.}}^0 = \\ &= 2 \cdot S^0(\text{CO}) - (S^0(\text{CO}_2) + S^0(\text{C})) = \\ &= 2 \cdot (197,5) - (213,7 + 5,7) = 176,5 \text{ Дж/К} = 176,5 \cdot 10^{-3} \text{ кДж/К}.\end{aligned}$$

$\Delta S_{\text{х.р}}^0 > 0$ — беспорядок в системе возрастает.

3. Стандартное изменение энергии Гиббса реакции составляет:

$$\Delta G_{\text{x.p}} = \Delta H_{\text{x.p}} - T\Delta S_{\text{x.p}} = 172,5 - 298 \cdot 176,5 \cdot 10^{-3} = 120,2 \text{ кДж}.$$

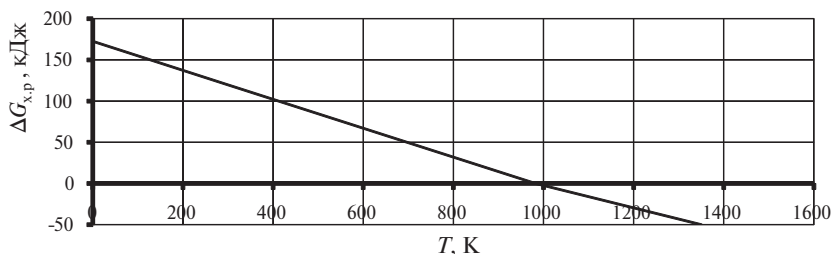
$\Delta G_{\text{x.p}}^0 > 0$, при $T = 298 \text{ К}$ прямая реакция невозможна, процесс протекает самопроизвольно в обратном направлении.

4. Определим температуру, при которой устанавливается химическое равновесие.

Если пренебречь зависимостями $\Delta H_{\text{x.p}}$ и $\Delta S_{\text{x.p}}$ от температуры и считать их постоянными, можно рассчитать энергию Гиббса при нестандартной температуре T :

$$\begin{aligned} \Delta G_{\text{x.p}} &= \Delta H_{\text{x.p}} - T\Delta S_{\text{x.p}} = 0; \\ T &= \frac{\Delta H_{\text{x.p}}}{\Delta S_{\text{x.p}}} = \frac{172,5}{176,5 \cdot 10^{-3}} = 982 \text{ К}. \end{aligned}$$

5. Построим график зависимости $\Delta G_{\text{x.p}}$ от T .



Из графика видно, что в интервале температур 0–982 К $\Delta G_{\text{x.p}} > 0$, следовательно, прямая реакция невозможна; выше 982 К $\Delta G_{\text{x.p}} < 0$, т. е. самопроизвольно протекает прямая реакция.

3.13. Задания для самостоятельной подготовки

Задание. Пренебрегая температурной зависимостью, вычислить стандартные изменения энтальпии, энтропии, энергии Гиббса в соответствующей реакции. Определить температуру, при которой устанавливается химическое равновесие реакции, построить график зависимости $\Delta G_{x,p}$ от T и сделать вывод о возможности протекания реакции в прямом направлении.

- $\text{Fe}_3\text{O}_4_{(к)} + \text{CO}_{(г)} = 3\text{FeO}_{(к)} + \text{CO}_{2(г)}$;
- $2\text{H}_2\text{S}_{(г)} + \text{SO}_{2(г)} = 3\text{S}_{(ромб)} + 2\text{H}_2\text{O}_{(ж)}$;
- $2\text{MgO}_{(к)} + \text{C}_{(графит)} = 2\text{Mg}_{(к)} + \text{CO}_{2(г)}$;
- $3\text{Fe}_2\text{O}_3_{(к)} + \text{H}_2_{(г)} = \text{H}_2\text{O}_{(г)} + 2\text{Fe}_3\text{O}_4_{(к)}$;
- $4\text{HCl}_{(г)} + \text{O}_{2(г)} = 2\text{H}_2\text{O}_{(г)} + 2\text{Cl}_{2(г)}$.

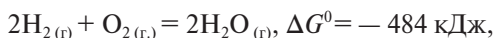
4. Химическая кинетика

4.1. Общие понятия

Термодинамическая возможность осуществления данной реакции ($\Delta G < 0$) является необходимым, но недостаточным условием реализации процесса. Например, при комнатной температуре реакция



протекает очень быстро, а реакция



практически не идет, настолько мала ее скорость.

Химическая кинетика изучает скорости и механизмы химических процессов, а также факторы, влияющие на них.

Скорость реакции равна числу элементарных актов взаимодействия, происходящих за единицу времени в единице реакционного пространства. *Элементарным актом* называют каждое непосредственное взаимодействие частиц, приводящее к изменению их химического строения. Пропорционально числу взаимодействий изменяется количество вещества реагентов.

Скорость реакции измеряют изменением количества реагирующих веществ или продуктов реакции за единицу времени в единице реакционного пространства.

4.2. Скорость реакций в гомогенных и гетерогенных системах

В гомогенных системах взаимодействие компонентов может происходить в любой точке объема. Среднюю скорость реакции в замкнутой системе при постоянном объеме измеряют изменением количества вещества в единицу времени в единице объема:

$$\bar{v}_{\text{гом}} = \pm \frac{\Delta v}{V \Delta \tau} = \pm \frac{\Delta C}{\Delta \tau},$$

где $\bar{v}_{\text{гом}}$ — средняя скорость реакции в интервале времени $\Delta \tau$; Δv — изменение количества вещества; C — концентрация вещества, моль/л.

Скорость реакции можно определять по изменению концентрации любого компонента. Выражение используют со знаком (–), если скорость определяют по изменению концентрации одного из реагирующих веществ ($\Delta C < 0$), со знаком (+), если скорость определяют по изменению концентрации одного из продуктов реакции ($\Delta C > 0$). Размерность скорости реакции в гомогенных системах — моль/(л·с).

Мгновенная скорость (скорость в данный момент времени) равна первой производной концентрации реагента по времени

$$\bar{v}_{\text{гом}} = \pm \frac{dC}{d\tau}.$$

В гетерогенных системах взаимодействие компонентов происходит на поверхности раздела фаз, поэтому в выражениях для средней и мгновенной скорости входит площадь поверхности раздела фаз S (м²):

$$\bar{v}_{\text{гетер}} = \pm \frac{v}{S \Delta \tau}; \quad v_{\text{гетер}} = \pm \frac{dv}{d\tau} \cdot \frac{1}{S}.$$

Размерность скорости реакции в гетерогенных системах — моль/(м²·с).

4.3. Энергия активации

Скорости химических реакций весьма различны. Самые медленные процессы — геохимические, самые быстрые — взрывные.

Химическое взаимодействие осуществляется при столкновении частиц. Число ежесекундных столкновений частиц в одном литре газовой смеси при нормальных условиях примерно 10^{28} . Если бы каждое соударение приводило к химическому взаимодействию, скорости реакций были бы огромны. При столкновении могут взаимодействовать только частицы, обладающие определенным запасом энергии.

Минимальную избыточную энергию частиц по сравнению со средним уровнем, необходимую для протекания реакции, называют *энергией активации* (E_a), а частицы, энергия которых превышает средний уровень на значение $E \geq E_a$, — *активными* частицами.

Большинство частиц в системе обладают меньшим запасом энергии, их столкновения не приводят к взаимодействию.

Значение энергии активации подавляющего большинства процессов (50–250) кДж/моль. Чем больше энергия активации, тем ниже скорость реакции.

4.4. Влияние различных факторов на скорость химических реакций

На скорость химических реакций влияют природа и концентрация реагирующих веществ, давление, температура, присутствие катализатора, для гетерогенных реакций — также состояние поверхности твердой фазы, скорость диффузии и ряд других факторов.

Влияние концентрации. Кинетические уравнения. Математическую зависимость скорости реакции от концентрации $v = f(C)$ называют *кинетическим уравнением*. Для немногочисленных реакций, протекающих в одну стадию (*элементарных*), зависимость скорости химической реакции от концентрации выражает *закон действующих масс*, сформулированный Гульдбергом и Вааге.

Скорость *элементарной* химической реакции пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ, возведенных в степень, равные стехиометрическим коэффициентам.

Согласно закону действующих масс, элементарной реакции $A + B = C$ соответствует кинетическое уравнение

$$v = kC_A C_B,$$

элементарной реакции $2A + B = D$ — кинетическое уравнение

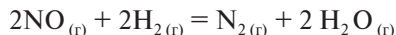
$$v = kC_A^2 C_B,$$

где k — коэффициент пропорциональности; C_A , C_B — концентрации веществ, моль/л.

Большинство химических реакций состоит из ряда стадий. Уравнение химической реакции не отражает ее механизма — последовательности и вида промежуточных стадий. Кинетическое уравнение сложной реакции устанавливают экспериментально. Коэффициент пропорциональности k в кинетических уравнениях называют *константой скорости* химической реакции. Константа скорости зависит от природы реагирующих веществ и температуры, но не зависит от концентрации реагирующих веществ. При равенстве единице всех концентраций, входящих в кинетическое уравнение, константа скорости равна скорости реакции.

Влияние давления. Давление влияет только на скорость реакций с участием газообразных веществ, так как пропорционально давлению при неизменной температуре меняется концентрация реагентов.

Например, для реакции



кинетическое уравнение имеет вид

$$v = kC_{\text{NO}}^2 C_{\text{H}_2}.$$

При увеличении давления в три раза константа скорости не изменится, а концентрации реагирующих веществ увеличатся в три раза, т. е. соответствующее значение скорости

$$v_2 = k(3C_{\text{NO}})^2 3C_{\text{H}_2} = 27kC_{\text{NO}}^2 C_{\text{H}_2} = 27v_1.$$

Таким образом, скорость увеличивается в 27 раз.

Влияние температуры. Скорость химических реакций при повышении температуры возрастает.

Правило Вант-Гоффа: при повышении температуры на каждые десять градусов скорость большинства реакций увеличивается в 2–4 раза.

Соответствующее математическое выражение:

$$v_{T_2} = v_{T_1} \gamma^{(T_2 - T_1)/10},$$

где v_{T_2} и v_{T_1} — скорость реакции при температурах T_2 и T_1 ($T_2 > T_1$); γ — температурный коэффициент скорости, равный 2–4.

Например, при повышении температуры с 20 до 50 °С скорость реакции ($\gamma = 2$) увеличится в 8 раз:

$$\frac{v_{T_2}}{v_{T_1}} = 2^{\frac{50-20}{10}} = 2^3 = 8.$$

Правило Вант-Гоффа носит ориентировочный характер и применимо лишь в узком температурном интервале.

Значительное ускорение процесса при нагревании нельзя объяснить увеличением числа столкновений реагирующих частиц. При повышении температуры на десять градусов число столкновений растет на 1–2 %, а скорость возрастает на 100–300 %. С повышением температуры возрастает число активных частиц, большая доля столкновений приводит к взаимодействию, вследствие чего увеличивается скорость реакций.

Влияние катализаторов. Катализаторами называют вещества, изменяющие скорость реакции и остающиеся в конце реакции химиче-

ски неизменными. Катализаторы применяют для изменения скорости термодинамически возможных процессов ($\Delta G < 0$).

Катализ — процесс изменения скорости химической реакции в присутствии катализатора. Катализатор вводят в систему в очень небольших количествах по сравнению с количеством реагентов. В процессе реакции катализатор может претерпевать физические изменения. Например, кристаллический MnO_2 в процессе каталитического разложения $KClO_3$ превращается в порошок.

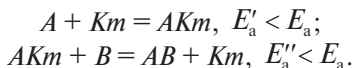
Выделяют два вида катализа — гомогенный и гетерогенный. *Гомогенный катализ* проходит в гомогенной системе, катализатор не образует отдельной фазы. *Гетерогенный катализ* проходит в гетерогенной системе, катализатор образует отдельную фазу. Каталитический процесс окисления SO_2 до SO_3 может служить как примером гомогенного катализа — при использовании NO в качестве катализатора, так и примером гетерогенного катализа — в присутствии твердого катализатора (V_2O_5 или платины).

Основной причиной каталитического действия считают снижение энергии активации ускоряемого процесса. Под влиянием катализатора химическое превращение проходит в несколько стадий, с меньшими энергиями активации, следовательно, с большей скоростью.

Рассмотрим условную схему каталитической реакции. Между веществами *A* и *B* возможно взаимодействие



но оно идет с малой скоростью вследствие высокой энергии активации E_a . В присутствии катализатора (Кт) процесс разбивается на более быстрые стадии с энергиями активации E'_a и E''_a . Катализатор вступает в химическое взаимодействие с исходными веществами, образуя нестабильное промежуточное соединение AKm , но к концу реакции выделяется как индивидуальное соединение:



Для гомогенного катализа разработана количественная теория промежуточных соединений, единой теории гетерогенного катализа

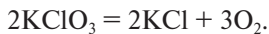
не создано. До настоящего времени подбор катализаторов в гетерогенных системах осуществляют экспериментально, хотя и существуют некоторые общие рекомендации.

Важным свойством катализаторов является специфичность их действия, т. е. способность проявлять каталитическое действие только в определенных реакциях. Именно специфичность действия не позволяет создать универсальные катализаторы, применимые к любым процессам.

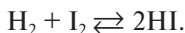
5. Химическое равновесие

5.1. Основные понятия

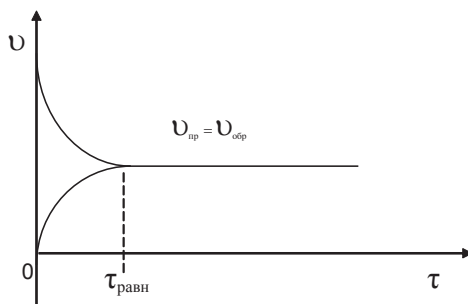
Все самопроизвольно протекающие реакции можно разделить на две группы: обратимые и необратимые. *Необратимые* реакции проходят только в одном направлении до конца, т. е. до полного превращения одного или всех исходных веществ в продукты реакции. Пример:



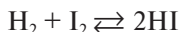
Обратимые реакции идут в противоположных направлениях, не проходят до конца, исходные вещества полностью не расходуются. Пример:



В ходе обратимых реакций наступает *состояние химического равновесия*. Сущность этого понятия рассмотрим на конкретном примере. Представим, что в замкнутом сосуде при постоянных температуре и давлении смешали газообразные водород и йод, которые взаимодействуют с образованием йодоводорода (прямая реакция). Йодоводород распадается на йод и водород (обратная реакция). График изменения скорости прямой и обратной реакций с течением времени представлен на рисунке.



Для системы



кинетическое уравнение прямой реакции –

$$v_{\text{пр}} = k_{\text{пр}} C_{\text{H}_2} C_{\text{I}_2},$$

обратной реакции –

$$v_{\text{обр}} = k_{\text{обр}} C_{\text{HI}}^2,$$

где $k_{\text{пр}}$ и $k_{\text{обр}}$ — константы скорости прямой и обратной реакций соответственно; C_{H_2} , C_{I_2} , C_{HI} — концентрации веществ, моль/л.

В начальный момент времени скорость прямой реакции максимальна, скорость обратной реакции равна нулю, так как $C_{\text{HI}} = 0$. В ходе прямой реакции C_{H_2} и C_{I_2} уменьшаются, т. е. снижается скорость прямой реакции, а C_{HI} увеличивается, следовательно, скорость обратной реакции возрастает. Наступает такой момент времени, когда скорости прямой и обратной реакций становятся равными.

Состояние системы, характеризующееся равными скоростями прямой и обратной реакций, называют состоянием химического равновесия.

Соответствующий наступлению равновесия момент времени на графике обозначен $\tau_{\text{равн}}$.

Химическое равновесие имеет динамический характер. В условиях химического равновесия количество любого вещества, расходующегося в ходе прямой реакции, равно его количеству, образующемуся в результате обратной реакции. Концентрации всех веществ в системе не изменяются со временем, их называют *равновесными концентрациями*. Равновесные концентрации, в отличие от текущих значений концентраций, обозначают символом вещества в квадратных скобках: $[H_2]$, $[I_2]$, $[HI]$ и т. п.

В рассматриваемой системе равенству скоростей прямой и обратной реакций в состоянии химического равновесия

$$v_{\text{пр}} = v_{\text{обр}}$$

соответствует выражение

$$k_{\text{пр}}[H_2][I_2] = k_{\text{обр}}[HI]^2,$$

откуда следует

$$\frac{k_{\text{пр}}}{k_{\text{обр}}} = \frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]}.$$

Соотношение констант скоростей $k_{\text{пр}}/k_{\text{обр}}$ является также константой $k_{\text{пр}}/k_{\text{обр}} = \text{const} = K$.

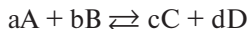
$$K = \frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]}.$$

Величину K называют *константой равновесия*.

5.2. Закон действующих масс

В закрытой системе в состоянии равновесия при постоянной температуре отношение произведений концентраций продуктов реакции и исходных веществ в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам, является постоянной величиной.

В закрытой системе для обратимой реакции



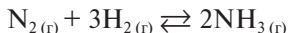
уравнение

$$K_c = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} = \text{const} \quad \text{при } T = \text{const}$$

представляет собой *математическое выражение закона действующих масс*. В условиях химического равновесия закон действующих масс справедлив для любых реакций, не только для элементарных.

Для гомогенных химических равновесий в газовых смесях константа равновесия может быть выражена как через равновесные концентрации (K_c), так и через равновесные парциальные давления (K_p).

Например, для реакции синтеза аммиака



математическое выражение закона действующих масс имеет вид

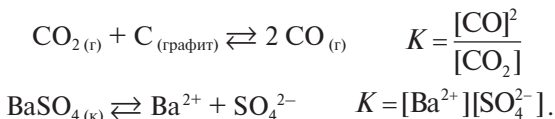
$$K_c = \frac{[NH_3]^2}{[N_2][H_2]^3}$$

или

$$K_p = \frac{p_{NH_3}^2}{p_{N_2} p_{H_2}^3},$$

где p — равновесные парциальные давления веществ.

В гетерогенных системах концентрации твердых веществ считают постоянными и в уравнение для константы равновесия не включают. Например,



Константа равновесия — важнейшая характеристика обратимых химических реакций. Значение константы равновесия позволяет судить о полноте прохождения реакции: чем больше значение K , тем больше концентрации продуктов реакции, тем с большей полнотой проходит прямая реакция.

Константа равновесия, так же как и константа скорости, зависит от природы веществ, образующих систему, от температуры, но не зависит от концентраций веществ.

5.3. Влияние различных факторов на состояние химического равновесия. Принцип Ле Шателье

Внешнее воздействие на систему приводит к смещению равновесия, т.е. изменению равновесных концентраций исходных веществ и продуктов реакции.

Общий принцип смещения химического равновесия сформулировал Ле Шателье.

Если на систему, находящуюся в равновесии, оказать внешнее воздействие, равновесие сместится в направлении, ослабляющем это воздействие.

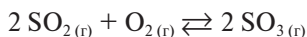
Влияние концентраций компонентов системы

Введение в равновесную систему дополнительных количеств какого-либо реагента вызывает смещение равновесия в направлении реакции, которая уменьшает его концентрацию:

- введение избытка (увеличение концентрации) исходного вещества вызывает смещение равновесия в сторону прямой реакции;
- введение избытка (увеличение концентрации) продуктов реакции приводит к смещению равновесия в сторону обратной реакции.

Смещение равновесия можно осуществить также удалением (снижением концентрации) веществ из реакционной зоны.

Например, в системе



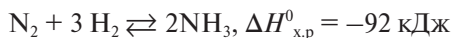
смещению равновесия в сторону прямой реакции будет способствовать увеличение концентрации SO_2 , O_2 и снижение концентрации (отведение из реакционной сферы) SO_3 .

Влияние температуры

Направление смещения равновесия в результате изменения температуры определяется знаком теплового эффекта реакции:

- нагревание вызывает смещение равновесия в сторону процесса, протекание которого сопровождается поглощением теплоты, т. е. в сторону эндотермического процесса ($\Delta H > 0$);
- понижение температуры приводит к смещению равновесия в сторону процесса, сопровождающегося выделением теплоты, иначе говоря, в сторону экзотермического процесса ($\Delta H < 0$).

Реакция синтеза аммиака

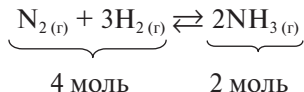


является экзотермической, поэтому при понижении температуры равновесие в системе смещается в сторону прямой реакции, так как этот процесс идет с выделением теплоты.

Влияние общего давления в системе

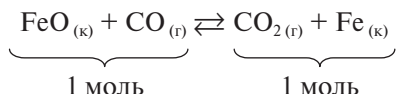
- Повышение давления в системе смещает равновесие в направлении реакции, которая идет с уменьшением количества газообразных веществ, т. е. с уменьшением давления.

- Уменьшение давления способствует смещению химического равновесия в сторону реакции, протекающей с увеличением количества газообразных веществ, т. е. с увеличением давления. Например, в реакции



увеличение давления приведет к смещению равновесия в сторону прямой реакции.

В реакции



количества моль газов в правой и левой части уравнения реакции равны, реакция протекает без изменения объема, следовательно, изменение давления на равновесие системы не повлияет.

Влияние катализаторов

Присутствие катализаторов не смещает химическое равновесие, так как они изменяют скорости прямой и обратной реакций в равной степени. Катализаторы увеличивают скорость достижения равновесия.

5.4. Примеры решения заданий

Для обратимой реакции



- напишите математическое выражение константы химического равновесия;

- укажите направление смещения равновесия при изменении условий:
 - а) уменьшении концентрации одного из газообразных продуктов;
 - б) понижении давления в системе;
 - в) повышении температуры в системе.

$$K = \frac{[\text{SO}_3]^2}{[\text{SO}_2]^2 \cdot [\text{O}_2]};$$

- а) снижение концентрации продукта реакции (SO_3) приводит к смещению равновесия в сторону реакции, способствующей увеличению концентрации SO_3 , в данной системе — в сторону прямой реакции (\rightarrow);
- б) при понижении давления равновесие смещается в сторону увеличения количества газообразных веществ, в данном случае — в сторону обратной реакции (\leftarrow);
- в) при повышении температуры равновесие смещается в сторону эндотермической реакции, в данном случае — в сторону обратной реакции (\leftarrow).

5.5. Задания для самостоятельной подготовки

Для предложенной обратимой реакции (см. табл. 1) напишите математическое выражение константы химического равновесия и укажите направление смещения равновесия при изменении условий:

- а) уменьшении концентрации одного из газообразных продуктов;
 - б) понижении давления в системе;
 - в) повышении температуры в системе.
- $4\text{NO}_{(\text{г})} + 6\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})} \rightleftharpoons 4\text{NH}_{3(\text{г})} + 5\text{O}_{2(\text{г})}, \Delta H^0 > 0;$
 - $2\text{CH}_{4(\text{г})} + 3\text{O}_{2(\text{г})} \rightleftharpoons 2\text{CO}_{(\text{г})} + 4\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}, \Delta H^0 < 0;$
 - $\text{Fe}_3\text{O}_{4(\text{к})} + \text{CO}_{(\text{г})} \rightleftharpoons 3\text{FeO}_{(\text{к})} + \text{CO}_{2(\text{г})}, \Delta H^0 > 0;$
 - $2\text{MgCl}_{2(\text{к})} + \text{O}_{2(\text{г})} \rightleftharpoons 2\text{MgO}_{(\text{к})} + 2\text{Cl}_{2(\text{г})}, \Delta H^0 > 0;$
 - $\text{CH}_{4(\text{г})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{г})} \rightleftharpoons 3\text{H}_{2(\text{г})} + \text{CO}_{(\text{г})}, \Delta H^0 > 0.$

6. Растворы

6.1. Основные понятия. Классификация растворов

Раствор — многокомпонентная гомогенная система переменного состава.

Раствор содержит растворитель и одно или несколько растворенных веществ. Обычно растворителем считают компонент, находящийся в том же агрегатном состоянии, что и образующийся раствор. Если компоненты, образующие раствор, находятся в одном агрегатном состоянии, растворителем в этом случае чаще считают количественно преобладающий компонент. Если вода является одним из веществ раствора, ее, как правило, считают растворителем.

По агрегатному состоянию растворы можно разделить на газообразные, жидкие и твердые. Наибольшее практическое значение имеют жидкие растворы.

В зависимости от агрегатного состояния растворенного вещества выделяют три группы жидких растворов:

- растворенное вещество — газ (водные растворы CO_2 , HCl , NH_3);
- растворенное вещество — жидкость (водные растворы H_2SO_4 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$);
- растворенное вещество — твердое (водные растворы солей, щелочей).

Состояние раствора определяется температурой и концентрацией растворенного вещества.

При растворении данного вещества ($T = \text{const}$) концентрация раствора увеличивается до достижения определенного значения, которое не изменяется с течением времени. Это признак наступления фазового равновесия

растворяемое вещество \rightleftharpoons раствор.

Раствор, находящийся в фазовом равновесии с растворяемым веществом, называют *насыщенным*, а концентрацию такого раствора — *растворимостью* вещества при данной температуре.

В частности, все твердые вещества обладают способностью в той или иной мере растворяться в различных жидкостях, в том числе в воде. Различие в растворимости твердых веществ может быть очень большим. Например, растворимость AgNO_3 в воде при 25°C равна 15,1 моль/л, а HgS — всего $1 \cdot 10^{-21}$ моль/л.

Существует условное деление веществ по их растворимости в воде:

- растворимость менее 0,001 моль/л — нерастворимые,
- растворимость 0,001–0,1 моль/л — малорастворимые,
- растворимость более 0,1 моль/л — растворимые.

Раствор, в котором содержание растворенного вещества меньше, чем в насыщенном растворе, — *ненасыщенный*. В таком растворе возможно дальнейшее растворение данного вещества.

В определенных условиях могут образоваться *пересыщенные растворы*, в которых содержание растворенного вещества больше, чем в насыщенном растворе этого же вещества при данной температуре. Пересыщенные растворы неустойчивы и при любом внешнем воздействии (контакте с растворенным веществом, встряхивании) переходят в насыщенные, выделяя избыток растворенного вещества.

Качественно растворы можно разделить на разбавленные и концентрированные, отличающиеся соотношением количества растворенного вещества и растворителя. К разбавленным относят растворы с низким содержанием растворенного вещества по сравнению с содержанием растворителя, к концентрированным — с высоким. Понятия разбавленный и концентрированный раствор условны.

6.2. Энергетические эффекты при образовании растворов.

Влияние температуры на растворимость веществ в воде

Образование ненасыщенных растворов — самопроизвольный процесс, сопровождающийся уменьшением энергии Гиббса: $\Delta G^0 < 0$. Состояние раствора, при котором $\Delta G^0 = 0$, отвечает насыщению, вероятность растворения и выделения (кристаллизации) ве-

щества из раствора одинакова. Для пересыщенных растворов $\Delta G^0 > 0$, возможно только выделение (кристаллизация) избыточного количества вещества.

Растворение рассматривают как совокупность физико-химических процессов, среди которых можно выделить два основных:

- эндотермический ($\Delta H_1 > 0$) — разрыв химических связей в растворяемом веществе (в том числе разрушение кристаллической решетки в твердых веществах) и между молекулами растворителя;
- экзотермический ($\Delta H_2 < 0$) — образование связей между ионами (или молекулами) растворяемого вещества и молекулами растворителя. Этот процесс называют *гидратацией* (если растворителем служит вода), а образующиеся соединения — *гидратами*.

Иногда гидраты бывают настолько прочными, что при выделении растворенного вещества из раствора в его состав входит химически связанная вода. Такие соединения называют кристаллогидратами, а входящую в их состав воду — кристаллизационной. Примеры кристаллогидратов: $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

Значение энтальпии растворения

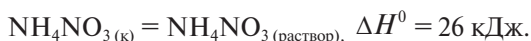
$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2$$

может быть положительным и отрицательным.

Если в воде растворяются газы или жидкости, то энергия, затрачиваемая на разрыв связей, невелика: $|\Delta H_1| \ll |\Delta H_2|$ и процесс, как правило, сопровождается выделением теплоты ($\Delta H < 0$). Вследствие этого растворимость газов или жидкостей понижается при нагревании.

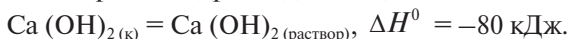
Если растворяются твердые вещества, разрушение кристаллической решетки требует значительной затраты энергии. Для большинства твердых веществ $|\Delta H_1| \gg |\Delta H_2|$, растворение является эндотермическим процессом ($\Delta H > 0$) и растворимость при нагревании увеличивается.

Пример. Растворение нитрата аммония:



Растворение некоторых твердых веществ является экзотермическим процессом ($\Delta H < 0$, так как $|\Delta H_1| \ll |\Delta H_2|$), их растворимость при нагревании уменьшается.

Пример. Растворение гидроксида кальция:



6.3. Основные способы выражения концентрации растворов

Концентрация — величина, определяющая количественный состав раствора. Основными способами выражения концентрации растворов являются следующие.

Массовая доля растворенного вещества (ω) — отношение массы растворенного вещества к массе раствора

$$\omega = \frac{m}{m_p}; (1) \quad \omega = \frac{m}{\rho_p V_p}, (2)$$

где m — масса растворенного вещества, г; m_p — масса раствора, г; ρ_p — плотность раствора, г/мл; V_p — объем раствора, мл.

Массовая доля — величина безразмерная.

Процентное содержание растворенного вещества — отношение массы растворенного вещества к массе раствора, выраженное в процентах.

$$C = \frac{m}{m_p} 100; (3) \quad C = \frac{m}{\rho_p V_p} 100. (4)$$

Размерность C — %.

Молярная концентрация вещества (молярность) — отношение количества растворенного вещества к объему раствора, выраженному в литрах.

$$C_M = \frac{\nu}{V_p}, (5)$$

где ν — количество растворенного вещества, моль; V_p — объем раствора, л.

Размерность молярной концентрации (молярности) — моль/л, сокращенное обозначение М. Например, растворы, содержащие доли моля растворенного вещества в литре раствора, обозначают и называют соответственно:

0,1 М — децимолярный раствор,

0,01 М — сантимольный раствор,

0,001 М — миллимольный раствор.

С учетом того, что

$$\nu = \frac{m}{M},$$

для молярной концентрации можно записать выражение

$$C_M = \frac{m}{MV_p},$$

где m — масса растворенного вещества, г; M — молярная масса растворенного вещества, г/моль; V_p — объем раствора, л.

Моляльная концентрация раствора — отношение количества растворенного вещества к массе растворителя.

$$C_m = \frac{\nu}{m_0} = \frac{m}{Mm_0},$$

где ν — количество растворенного вещества, моль; m_0 — масса растворителя, кг; m — масса растворенного вещества, г; M — молярная масса растворенного вещества, г/моль.

Размерность моляльной концентрации — моль/кг.

6.4. Примеры решения заданий

Пример 1. Какова молярная концентрация раствора сульфата алюминия с массовой долей 10 % и плотностью 1,105 г/см³?

$$C_{\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3} = 10 \%$$

$$\rho_p = 1,105 \text{ г/мл}$$

$$C_M = ?$$

Масса 1 л раствора равна

$$m_p = \rho_p \cdot V_p = 1,105 \cdot 1000 = 1105 \text{ г}.$$

Рассчитаем массу $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ в 1105 г раствора, исходя из формулы (1):

$$m_{\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3} = \frac{m_p \cdot C_{\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3}}{100} = \frac{1105 \cdot 10}{100} = 110,5 \text{ г}.$$

Молярная масса $M_{\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3} = 342 \text{ г/моль}$, следовательно, молярная концентрация сульфата алюминия исходя из формулы (4):

$$C_M = \frac{m_{\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3}}{M_{\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3} V_p} = \frac{110,5}{342 \cdot 1} = 0,32 \text{ моль/л}.$$

Пример 2. Чему равна массовая доля 0,2 М раствора $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ с плотностью 1,015 г/мл?

$$C_M = 0,2 \text{ М}$$

$$\rho_p = 1,015 \text{ г/мл}$$

$$C_{(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4} = ?$$

Масса 1 л раствора равна

$$m_p = \rho_p \cdot V_p = 1,015 \cdot 1000 = 1015 \text{ г}.$$

Рассчитаем массу $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ в 1 л раствора, используя формулу (4) (молярная масса $M_{\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3} = 132 \text{ г/моль}$):

$$m_{(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4} = C_M \cdot M_{(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4} \cdot V_p = 0,2 \cdot 132 \cdot 1 = 26,4 \text{ г}.$$

Массовую долю сульфата алюминия в растворе рассчитаем по формуле (1):

$$C_{(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4} = \frac{m_{(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4}}{m_p} \cdot 100 \% = \frac{26,4}{1015} \cdot 100 \% = 2,6 \%.$$

Пример 3. Смешали 50 мл 10 %-го раствора серной кислоты плотностью 1,069 г/мл и 150 мл 30 %-го раствора той же кислоты плотностью 1,224 г/мл. Чему равна массовая доля кислоты в конечном растворе?

Условная схема приготовления конечного раствора:

раствор 1 (10 %) + раствор 2 (30 %) = раствор 3 (? %)

$$C_{p1} = 10 \%$$

$$\rho_{p1} = 1,069 \text{ г/мл}$$

$$V_{p1} = 50 \text{ мл}$$

$$C_{p2} = 30 \%$$

$$\rho_{p2} = 1,224 \text{ г/мл}$$

$$V_{p2} = 150 \text{ мл}$$

$$C_{p3} = ?$$

Массовая доля серной кислоты, исходя из (1):

$$C_{p3} = \frac{m_{B3}}{m_{p3}} \cdot 100 \%.$$

Исходя из того, что масса конечного раствора складывается из масс исходных растворов, а масса растворенной в нем кислоты — из масс кислоты в исходных растворах, получаем:

$$C_{p3} = \frac{m_{B1} + m_{B2}}{m_{p1} + m_{p2}} \cdot 100 \, \%.$$

Используя значения плотностей растворов и выражение (1), найдем массы исходных растворов и растворенной в них серной кислоты:

$$m_{p1} = \rho_{p1} \cdot V_{p1} = 1,069 \cdot 50 = 53,45 \, \text{г};$$

$$m_{B1} = \frac{m_{p1} \cdot C_{p1}}{100} = \frac{53,45 \cdot 10}{100} = 5,345 \, \text{г};$$

$$m_{p2} = \rho_{p2} \cdot V_{p2} = 1,224 \cdot 150 = 183,6 \, \text{г};$$

$$m_{B2} = \frac{m_{p2} \cdot C_{p2}}{100} = \frac{186,3 \cdot 30}{100} = 55,08 \, \text{г}.$$

Найдем массовую долю серной кислоты в конечном растворе:

$$C_{p3} = \frac{5,345 + 55,08}{53,45 + 183,6} \cdot 100 \, \% = 25,49 \, \%.$$

Пример 4. Какой объем 40 %-го раствора азотной кислоты плотностью 1,251 г/мл и воды потребуется для приготовления 500 мл 20 %-ой кислоты плотностью 1,119 г/мл?

Условная схема приготовления раствора:

раствор 1 (40 %) + вода = раствор 2 (20 %)

$$C_{p1} = 40 \, \%$$

$$\rho_{p1} = 1,251 \, \text{г/мл}$$

$$C_{p2} = 20 \, \%$$

$$\rho_{p2} = 1,119 \, \text{г/мл}$$

$$V_{p2} = 500 \, \text{мл}$$

$$V_{p1} = ? \, \text{мл}$$

Объем исходного раствора кислоты выразим из формулы (2):

$$V_{\text{pl}} = \frac{m_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{C_{\text{pl}} \cdot \rho_{\text{pl}}} \cdot 100 \, \%.$$

В полученном выражении неизвестна масса кислоты, но при разбавлении исходного раствора водой масса растворенной кислоты не изменяется, поэтому ее можно вывести из выражения массовой доли раствора 2:

$$C_{\text{p2}} = \frac{m_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{\rho_{\text{p2}} V_{\text{p2}}} \cdot 100 \, \%; \quad m_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{C_{\text{p2}} \cdot \rho_{\text{p2}} \cdot V_{\text{p2}}}{100 \, \%} = \frac{20 \cdot 1,119 \cdot 500}{100 \, \%} = 111,9 \, \text{г}.$$

Рассчитаем объем исходного раствора:

$$V_{\text{pl}} = \frac{111,9}{40 \cdot 1,251} \cdot 100 = 223,6 \, \text{мл}.$$

Исходя из схемы получения конечного раствора:

$$V_{\text{H}_2\text{O}} = V_{\text{p2}} - V_{\text{pl}} = 500 - 223,6 = 276,4 \, \text{мл}.$$

Пример 5. Какой объем 10 %-го раствора КОН плотностью 1,082 г/мл потребуется для приготовления 2 л 1 М раствора?

Условная схема приготовления раствора:

раствор 1 (10 %) + вода = раствор 2 (1 М)

$$C_{\text{pl}} = 10 \, \%$$

$$\rho_{\text{pl}} = 1,082 \, \text{г/мл}$$

$$C_{\text{M p2}} = 1 \, \text{М}$$

$$V_{\text{p2}} = 2 \, \text{л}$$

$$V_{\text{pl}} = ? \, \text{мл}$$

Необходимый объем исходного раствора кислоты выразим из формулы (2):

$$V_{\text{p1}} = \frac{m_{\text{KOH}}}{C_{\text{p1}} \cdot \rho_{\text{p1}}} \cdot 100 \%$$

В полученном выражении неизвестна масса щелочи, но при разбавлении исходного раствора водой масса растворенной щелочи не изменяется, поэтому ее можно вывести из выражения молярной концентрации раствора 2:

$$C_{\text{M p2}} = \frac{m_{\text{KOH}}}{M_{\text{KOH}} V_{\text{p2}}}; \quad m_{\text{KOH}} = C_{\text{M p2}} \cdot M_{\text{KOH}} \cdot V_{\text{p2}} = 1 \cdot 56 \cdot 2 = 112 \text{ г}.$$

Рассчитаем объем исходного раствора:

$$V_{\text{p1}} = \frac{112}{10 \cdot 1,082} \cdot 100 = 1035 \text{ мл}.$$

6.5. Задания для самостоятельной подготовки

1. Сколько граммов K_2SO_4 необходимо для приготовления 500 мл 0,1 М раствора?
2. Определить молярную концентрацию концентрированной соляной кислоты ($\rho = 1,183 \text{ г/мл}$), содержащей 36 % хлороводорода.
3. Смешали 500 г 10 %-го раствора и 300 г 30 %-го раствора H_2SO_4 . Какова процентная концентрация полученного раствора?
4. Какой объем 20 %-го раствора соляной кислоты ($\rho = 1,1 \text{ г/мл}$) требуется для приготовления 2 л 5 %-го раствора той же кислоты ($\rho = 1,02 \text{ г/мл}$)?
5. Смешали 50 мл 30 %-го раствора азотной кислоты плотностью 1,286 г/мл и 50 мл 50 %-го раствора той же кислоты плотностью

1,316 г/мл. Чему равна массовая доля кислоты в конечном растворе?

6. Какой объем 30 %-ной соляной кислоты ($\rho = 1,152$ г/мл) нужно взять для приготовления 1 л 2 М раствора?
7. К 50 мл 96 %-го раствора азотной кислоты ($\rho = 1,5$ г/мл) прилили 30 мл 9,9 М раствора той же кислоты ($\rho = 1,3$ г/мл). Какова процентная концентрация полученного раствора?
8. К 1 л 6 %-го раствора серной кислоты ($\rho = 1,04$ г/мл) добавили 1 л воды. Вычислить молярную концентрацию полученного раствора.

7. Растворы электролитов

Электролиты — вещества, растворы (или расплавы) которых проводят электрический ток.

7.1. Электролитическая диссоциация

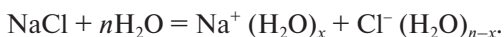
Причиной электропроводности растворов электролитов является наличие в них заряженных частиц — ионов. *Электролитическая диссоциация* — процесс самопроизвольного распада растворенного вещества на ионы (положительные — катионы и отрицательные — анионы).

Количественно процесс диссоциации характеризуют степенью диссоциации.

Степень диссоциации (α) — отношение количества вещества, распавшегося на ионы, к общему количеству растворенного вещества.

Выражают степень диссоциации в долях единицы или в процентах. Степень диссоциации зависит от природы растворенного вещества и растворителя, от температуры и концентрации раствора.

Наибольшей степенью диссоциации характеризуются вещества с ионной связью. Например, при растворении хлорида натрия в воде под действием полярных молекул растворителя ослабляются связи в кристаллическом веществе, и частицы переходят в раствор с образованием гидратированных ионов:



Чем полярнее молекулы растворителя, тем выше степень диссоциации растворенного вещества. Так, вещество с ионной связью, NaCl,

не диссоциирует в неполярном растворителе — бензоле и проявляет свойства сильного электролита в воде.

Диссоциация большинства соединений — эндотермический процесс, поэтому с повышением температуры согласно принципу Ле Шателье степень диссоциации, как правило, увеличивается.

Степень диссоциации также возрастает при разбавлении раствора. Например, при понижении концентрации раствора уксусной кислоты от 0,1 М до 0,001 М степень диссоциации увеличивается от 1,4 до 12,4%.

7.2. Сильные и слабые электролиты

В зависимости от степени диссоциации в водном растворе все электролиты условно делят на две группы — сильные и слабые.

К сильным электролитам относят

- большинство солей;
- многие неорганические кислоты: HNO_3 , H_2SO_4 , HCl , HBr , HI , HMnO_4 , HClO_4 и другие;
- основания — гидроксиды щелочных и щелочно-земельных металлов (щелочи): LiOH , NaOH , KOH , RbOH , CsOH , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Sr}(\text{OH})_2$, $\text{Ba}(\text{OH})_2$.

К слабым электролитам относят

- некоторые неорганические и большинство органических кислот — H_2CO_3 , H_2SiO_3 , HNO_2 , H_3PO_4 , H_2SO_3 , H_2S , HF , HCN , CH_3COOH и другие;
- основания (кроме щелочей) и амфотерные гидроксиды.

7.3. Диссоциация сильных электролитов

Сильные электролиты в водном растворе практически *полностью* диссоциированы на ионы. В уравнениях диссоциации сильных электролитов пишут знак равенства.

- Кислоты диссоциируют в водных растворах с образованием катионов H^+ :
 $HNO_3 = H^+ + NO_3^-$.
- Основания диссоциируют, образуя в качестве анионов OH^- :
 $NaOH = Na^+ + OH^-$
 $Ba(OH)_2 = Ba^{2+} + 2 OH^-$.
- Диссоциация средних солей сопровождается образованием катионов металлов или аммония и кислотных остатков:
 $NaCl = Na^+ + Cl^-$
 $Fe_2(SO_4)_3 = 2 Fe^{3+} + 3 SO_4^{2-}$.

7.4. Диссоциация слабых электролитов. Константа диссоциации

В отличие от сильных электролитов слабые электролиты в водном растворе только частично диссоциированы на ионы. Устанавливается равновесие между ионами и недиссоциированными молекулами, условно:



Соответствующую константу равновесия называют *константой диссоциации* (K). Согласно закону действующих масс для химического равновесия

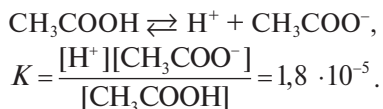
$$K = \frac{[A^+][B^-]}{[AB]},$$

где $[A^+]$, $[B^-]$ — равновесные концентрации ионов, моль/л; $[AB]$ — равновесная концентрация недиссоциированных молекул, моль/л.

Константа диссоциации, так же как и степень диссоциации, зависит от природы растворенного вещества и растворителя и от температуры. Константа диссоциации, как и любая константа равновесия, не зависит от концентрации раствора. Чем слабее электролит,

тем меньше значение константы диссоциации. Значения констант диссоциации слабых электролитов при 298 К приведены в справочных таблицах.

Диссоциация слабых кислот. Кислоты диссоциируют с образованием ионов водорода. Уравнение диссоциации уксусной кислоты:



Многоосновные кислоты диссоциируют ступенчато. Число ступеней диссоциации равно основности кислоты. Например, процесс диссоциации двухосновной сероводородной кислоты характеризуют двумя ступенями.

Первую ступень диссоциации описывают уравнением



константа диссоциации по первой ступени

$$K_1 = \frac{[\text{H}^+][\text{HS}^-]}{[\text{H}_2\text{S}]} = 8,9 \cdot 10^{-8}.$$

Уравнение диссоциации по второй ступени



константа диссоциации по второй ступени

$$K_2 = \frac{[\text{H}^+][\text{S}^{2-}]}{[\text{HS}^-]} = 1,3 \cdot 10^{-13}.$$

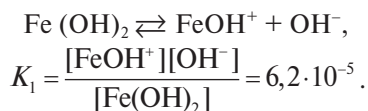
Диссоциация по первой ступени проходит в большей степени, чем по второй. Ион от нейтральной частицы (молекулы) при диссоциации по первой ступени отрывается легче, чем от противополож-

но заряженных ионов при диссоциации по последующим ступеням.

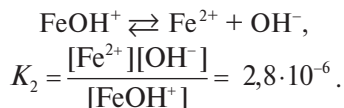
Образованием при диссоциации многоосновных кислот кислотных остатков, содержащих ионы водорода, объясняется существование кислых солей (NaHS , KHCO_3 , CaHPO_4 и др.).

Диссоциация слабых оснований. Основания диссоциируют с образованием гидроксид-ионов. Слабые основания $\text{Me}(\text{OH})_n$ содержащие n гидроксид-ионов, диссоциируют по n ступеням, например, диссоциация $\text{Fe}(\text{OH})_2$ проходит по двум ступеням.

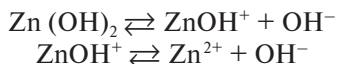
Первая ступень:



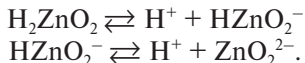
Вторая ступень:



Диссоциация амфотерных гидроксидов протекает по основному:

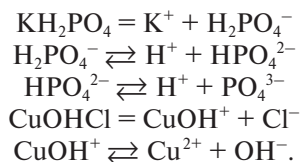


и кислотному типу



7.5. Диссоциация кислых и основных солей

Диссоциация кислых и основных солей имеет некоторые особенности. По первой ступени диссоциация этих соединений протекает по правилам сильных электролитов, а далее диссоциация протекает по правилам слабых электролитов (ступенчато и обратимо):



7.6. Реакции обмена в растворах электролитов

Реакциями обмена называют реакции в растворах электролитов, в ходе которых не изменяются степени окисления элементов.

Сущность происходящих в растворе процессов выражают ионными уравнениями. В ионных уравнениях, в отличие от молекулярных, учитывают растворимость и характер диссоциации электролитов.

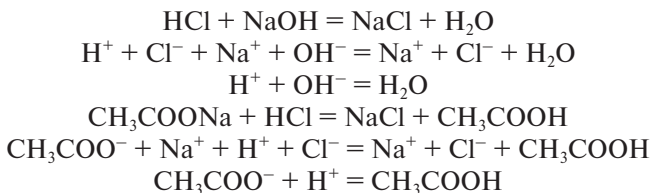
При составлении ионных уравнений реакций:

- сильные растворимые электролиты записывают в виде ионов;
- слабые электролиты, малорастворимые (осадки) и газообразные вещества записывают в молекулярной форме.

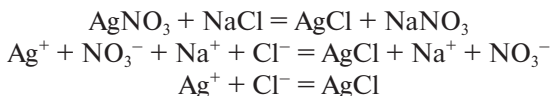
Реакции ионного обмена протекают при выполнении одного из условий: в качестве продукта реакции должен получиться осадок, газ или слабый электролит.

Примеры реакций ионного обмена:

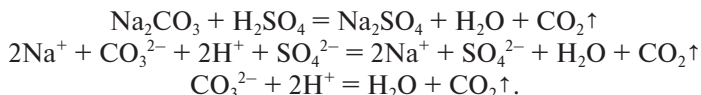
- с образованием слабых электролитов



- с образованием малорастворимых веществ



- с образованием газообразных веществ (образованию газообразного вещества, как правило, в растворе предшествует образование слабого электролита, например, при взаимодействии карбоната натрия и серной кислоты образуется слабая угольная кислота, которая разлагается на газообразный оксид углерода (IV) и воду)

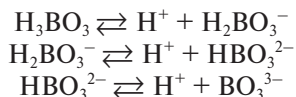


7.7. Примеры решения заданий

Пример 1. Напишите уравнения диссоциации предложенных электролитов: H_3BO_3 , HClO_4 , $\text{Co}(\text{OH})_2$, $\text{Sr}(\text{OH})_2$, $\text{Sn}(\text{OH})_2$, Na_2SO_4 , $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$. Для слабых электролитов составьте выражения констант диссоциации.

При составлении уравнений диссоциации следует учесть, что суммарный заряд в обеих частях уравнения должен быть одинаков.

H_3BO_3 является слабой кислотой, поэтому диссоциация протекает ступенчато (в три ступени) и обратимо, при отщеплении каждого последующего иона H^+ заряд образовавшейся частицы становится на единицу меньше, чем исходной:



Для слабого электролита составим выражение константы диссоциации — в числителе указываем произведение концентраций продуктов диссоциации, а в знаменателе — исходных частиц:

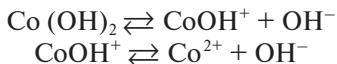
$$K_1 = \frac{[\text{H}^+][\text{H}_2\text{BO}_3^-]}{[\text{H}_3\text{BO}_3]} \quad K_2 = \frac{[\text{H}^+][\text{HBO}_3^{2-}]}{[\text{H}_2\text{BO}_3^-]} \quad K_3 = \frac{[\text{H}^+][\text{BO}_3^{3-}]}{[\text{HBO}_3^{2-}]}$$

HClO_4 — сильная кислота, диссоциирует практически, в уравнении диссоциации ставят знак равенства:



Для сильного электролита выражение константы диссоциации не составляют.

$\text{Co}(\text{OH})_2$ — слабое основание, диссоциирует обратимо и ступенчато, отщепляя на каждой ступени по одной гидроксогруппе, заряд оставшейся частицы при этом становится на единицу больше исходной



Для слабого электролита составим выражение константы диссоциации — в числителе указываем произведение концентраций продуктов диссоциации, а в знаменателе — исходных частиц:

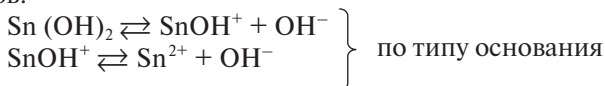
$$K_1 = \frac{[\text{CoOH}^+][\text{OH}^-]}{[\text{Co}(\text{OH})_2]} \quad K_2 = \frac{[\text{Co}^{2+}][\text{OH}^-]}{[\text{CoOH}^+]}$$

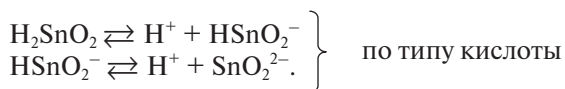
$\text{Sr}(\text{OH})_2$ — сильное основание (щелочь), диссоциирует практически полностью в одну ступень, отщепляя обе гидроксогруппы, в уравнении диссоциации ставят знак равенства:



Для сильного электролита выражение константы диссоциации не составляют.

$\text{Sn}(\text{OH})_2$ — амфотерный гидроксид, слабый электролит, диссоциирует ступенчато и обратимо (в уравнении ставят знак обратимости), амфотерный гидроксид также можно записать в форме кислоты H_2SnO_2 , диссоциация ее также протекает по правилам слабых электролитов:



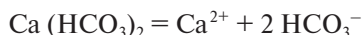


Для каждой реакции составляют выражение константы диссоциации.

Na_2SO_4 — соль, сильный электролит, как и все соли, диссоциирует практически полностью в одну ступень, в уравнении диссоциации ставят знак равенства:



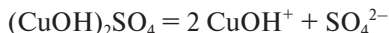
$\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ — кислая соль, как и все соли — сильный электролит, в уравнении диссоциации по первой ступени ставят знак равенства:



Ион HCO_3^- является остатком слабой кислоты, диссоциирует по правилам слабых электролитов (коэффициент 2 из предыдущего уравнения брать не следует — достаточно показать диссоциацию одного иона):



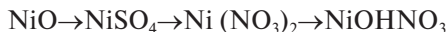
$(\text{CuOH})_2\text{SO}_4$ — основная соль, как и все соли — сильный электролит, в уравнении диссоциации по первой ступени ставят знак равенства:



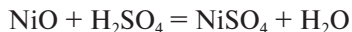
Ион CuOH^+ является остатком слабого основания, диссоциирует по правилам слабых электролитов (коэффициент 2 из предыдущего уравнения брать не следует — достаточно показать диссоциацию одного иона):



Пример 2. Напишите уравнения реакций в молекулярной и ионной формах для следующих превращений:



При написании ионных уравнений реакций в ионной форме записывают только сильные растворимые электролиты.

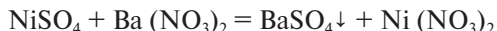
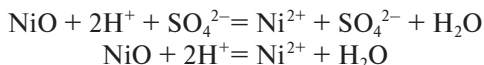


NiO — оксид, *неэлектролит*, не способен распадаться на ионы, *не расписывают* на ионы;

H_2SO_4 — кислота, сильный растворимый электролит, записывают в диссоциированном виде;

NiSO_4 — растворимая соль, сильный электролит, записывают в диссоциированном виде;

H_2O — слабый электролит, не расписывают на ионы;

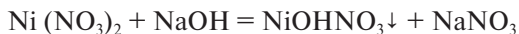
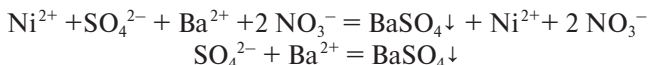


NiSO_4 — растворимая соль, сильный электролит, записывают в диссоциированном виде;

$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ — растворимая соль, сильный электролит, записывают в диссоциированном виде;

BaSO_4 — нерастворимая соль, сильный электролит, не расписывают на ионы;

$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ — растворимая соль, сильный электролит, записывают в диссоциированном виде;

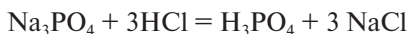
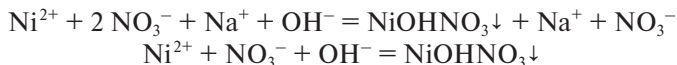


NiSO_4 — средняя соль, растворимая, сильный электролит, записывают в диссоциированном виде;

NaOH — растворимое основание, щелочь, записывают в диссоциированном виде;

NiOHNO_3 — основная соль, сильный электролит, *нерастворима* (как и большинство основных солей), не расписывают на ионы;

NaNO_3 — растворимая соль, сильный электролит, записывают в диссоциированном виде;

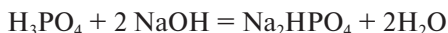
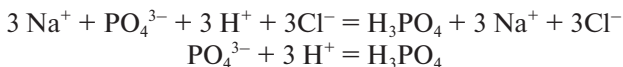


Na_3PO_4 — средняя соль, растворимая, сильный электролит, записывают в диссоциированном виде;

HCl — кислота, сильный растворимый электролит, записывают в диссоциированном виде;

H_3PO_4 — кислота, *слабый* электролит, растворимая, не расписывают на ионы;

NaCl — средняя соль, растворимая, сильный электролит, записывают в диссоциированном виде;

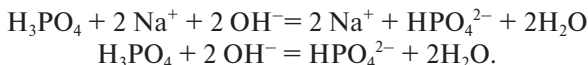


H_3PO_4 — кислота, *слабый* электролит, растворимая, не расписывают на ионы;

NaOH — щелочь, сильный электролит, записывают в диссоциированном виде;

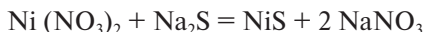
Na_2HPO_4 — кислая соль, сильный электролит, *растворима* как и все кислые соли, следует *расписать* на ионы, но только *по первой ступени*;

H_2O — вода, слабый электролит, не расписывают на ионы;

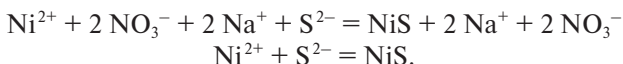


Пример 3. По заданному ионному уравнению напишите соответствующее молекулярное уравнение: $\text{Ni}^{2+} + \text{S}^{2-} = \text{NiS}$.

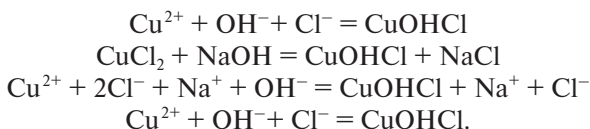
При решении данного задания следует подобрать соединения так, чтобы ионам в предложенном сокращенном уравнении соответствовали сильные растворимые электролиты — растворимые соли, сильные кислоты или основания.



Составим полное и затем сокращенное ионное уравнение. Если оно совпадет с заданным, то задание выполнено корректно:



Если в сокращенном ионном уравнении даны три частицы, то следует составить из двух формулу сильного растворимого электролита:



7.8. Задания для самостоятельной подготовки

1. Для предложенных соединений:

- укажите их класс;
- напишите уравнения диссоциации;
- напишите уравнения *возможных* реакций (в молекулярной и ионной формах) взаимодействия с H_2SO_4 и NaOH .

1	$\text{Zn}(\text{OH})_2, \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3, \text{HNO}_3$	7	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2, \text{H}_2\text{SO}_3, \text{Sr}(\text{OH})_2$
2	$\text{Be}(\text{OH})_2, \text{AlCl}_3, \text{HCl}$	8	$\text{Li}_2\text{CO}_3, \text{HCOOH}, \text{KOH}$
3	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2, \text{H}_2\text{SO}_4, \text{Al}(\text{OH})_3$	9	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3, \text{HBr}, \text{Cr}(\text{OH})_3$
4	$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3, \text{HMnO}_4, \text{Pb}(\text{OH})_2$	10	$\text{Na}_2\text{SO}_3, \text{H}_2\text{SO}_4, \text{Al}(\text{OH})_3$
5	$\text{Na}_2\text{SO}_4, \text{H}_3\text{PO}_4, \text{Ca}(\text{OH})_2$	11	$\text{Zn}(\text{OH})_2, \text{Na}_3\text{PO}_4, \text{H}_2\text{SiO}_3$
6	$\text{Fe}(\text{OH})_2, \text{ZnCl}_2, \text{H}_2\text{CO}_3$	12	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2, \text{HCl}, \text{Mn}(\text{OH})_2$

13	$\text{Ca (OH)}_2, \text{Na}_2\text{SiO}_3, \text{HF}$	22	$\text{K}_2\text{CO}_3, \text{HCN}, \text{Be (OH)}_2$
14	$\text{MgCl}_2, \text{HCN}, \text{Cr (OH)}_3$	23	$\text{Ca (NO}_3)_2, \text{HF}, \text{Fe (OH)}_3$
15	$\text{BaBr}_2, \text{H}_3\text{PO}_4, \text{Sn (OH)}_2$	24	$\text{Ba (OH)}_2, \text{FeCl}_3, \text{H}_2\text{CO}_3$
16	$\text{LiOH}, \text{Na}_2\text{CO}_3, \text{H}_2\text{SO}_3$	25	$\text{Bi (OH)}_3, \text{Sr (NO}_3)_2, \text{HNO}_3$
17	$\text{Co (NO}_3)_2, \text{HBr}, \text{Mn (OH)}_2$	26	$\text{Cu (OH)}_2, \text{K}_2\text{SO}_3, \text{H}_2\text{SiO}_3$
18	$\text{Cu (OH)}_2, \text{K}_2\text{SO}_4, \text{H}_2\text{SiO}_3$	27	$\text{Ni (OH)}_2, \text{BeSO}_4, \text{HBr}$
19	$\text{Co (OH)}_2, \text{NiCl}_2, \text{H}_2\text{CO}_3$	28	$\text{Sn (OH)}_2, \text{Ba (NO}_3)_2, \text{H}_3\text{PO}_4$
20	$\text{Cr}_2 (\text{SO}_4)_3, \text{H}_3\text{PO}_4, \text{NaOH}$	29	$\text{MnCl}_2, \text{H}_3\text{PO}_4, \text{Ba (OH)}_2$
21	$\text{K}_2\text{SO}_3, \text{HNO}_2, \text{Mg (OH)}_2$	30	$\text{K}_2\text{SiO}_3, \text{HPO}_3, \text{Zn (OH)}_2$

2. Напишите уравнения реакций в молекулярной и ионной формах для следующих превращений:

1	$(\text{NiOH})_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{NiSO}_4 \rightarrow \text{Ni (OH)}_2 \rightarrow \text{NiSO}_4 \rightarrow \text{Ni (NO}_3)_2$
	$\text{Ca (OH)}_2 \rightarrow \text{Ca (HCO}_3)_2 \rightarrow \text{CaCO}_3 \rightarrow \text{Ca (HCO}_3)_2$
2	$\text{Na}_2\text{ZnO}_2 \rightarrow \text{Zn (OH)}_2 \rightarrow \text{ZnOHCl} \rightarrow \text{ZnCl}_2 \rightarrow \text{Zn (NO}_3)_2$
	$\text{KOH} \rightarrow \text{K}_2\text{S} \rightarrow \text{KHS} \rightarrow \text{K}_2\text{S} \rightarrow \text{FeS}$
3	$\text{Cu (OH)}_2 \rightarrow \text{CuSO}_4 \rightarrow \text{CuCl}_2 \rightarrow \text{CuOHCl} \rightarrow \text{Cu (OH)}_2$
	$\text{H}_2\text{SO}_3 \rightarrow \text{NaHSO}_3 \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_3 \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_3$
4	$\text{Pb (OH)}_2 \rightarrow \text{Na}_2\text{PbO}_2 \rightarrow \text{Pb (OH)}_2 \rightarrow \text{PbOHNO}_3 \rightarrow \text{Pb (NO}_3)_2$
	$\text{K}_3\text{AsO}_4 \rightarrow \text{H}_3\text{AsO}_4 \rightarrow \text{K}_2\text{HASO}_4 \rightarrow \text{H}_3\text{AsO}_4 \rightarrow \text{K}_3\text{AsO}_4$
5	$\text{Cr (OH)}_2\text{Cl} \rightarrow \text{CrCl}_3 \rightarrow \text{Cr (NO}_3)_3 \rightarrow \text{Cr (OH)}_2\text{NO}_3 \rightarrow \text{Cr (NO}_3)_3$
	$\text{BaCO}_3 \rightarrow \text{Ba (HCO}_3)_2 \rightarrow \text{BaCO}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{NaHCO}_3$
6	$\text{Co (NO}_3)_2 \rightarrow \text{CoOHNO}_3 \rightarrow \text{Co (OH)}_2 \rightarrow \text{CoSO}_4 \rightarrow \text{CoCl}_2$
	$\text{K}_2\text{SO}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_3 \rightarrow \text{KHSO}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_3 \rightarrow \text{K}_2\text{SO}_3$
7	$\text{AlCl}_3 \rightarrow \text{Al (NO}_3)_3 \rightarrow \text{AlOH (NO}_3)_2 \rightarrow \text{Al (OH)}_3 \rightarrow \text{NaAlO}_2$
	$\text{MgCO}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{K}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{KHCO}_3 \rightarrow \text{K}_2\text{CO}_3$
8	$\text{Fe (OH)}_3 \rightarrow \text{Fe}_2 (\text{SO}_4)_3 \rightarrow \text{FeCl}_3 \rightarrow \text{Fe (OH)}_2\text{Cl} \rightarrow \text{FeCl}_3$
	$\text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{Na}_2\text{S} \rightarrow \text{NaHS} \rightarrow \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{NaHS}$
9	$\text{MnSO}_4 \rightarrow (\text{MnOH})_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{MnSO}_4 \rightarrow \text{Mn (NO}_3)_2 \rightarrow \text{MnOHNO}_3$
	$\text{H}_3\text{PO}_4 \rightarrow \text{K}_2\text{HPO}_4 \rightarrow \text{H}_3\text{PO}_4 \rightarrow \text{K}_3\text{PO}_4 \rightarrow \text{H}_3\text{PO}_4$
10	$\text{K}_2\text{SnO}_2 \rightarrow \text{Sn (OH)}_2 \rightarrow \text{SnCl}_2 \rightarrow \text{SnOHCl} \rightarrow \text{SnCl}_2$
	$\text{CaSO}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_3 \rightarrow \text{Ca (HSO}_3)_2 \rightarrow \text{CaSO}_3 \rightarrow \text{Ca (HSO}_3)_2$
11	$\text{Cu (NO}_3)_2 \rightarrow \text{CuOHNO}_3 \rightarrow \text{Cu (OH)}_2 \rightarrow \text{CuCl}_2 \rightarrow \text{Cu (NO}_3)_2$
	$\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{Ca (HCO}_3)_2 \rightarrow \text{H}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{KHCO}_3 \rightarrow \text{K}_2\text{CO}_3$

12	$(\text{ZnOH})_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Zn}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{K}_2\text{ZnO}_2 \rightarrow \text{Zn}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Zn}(\text{NO}_3)_2$
	$\text{Na}_2\text{S} \rightarrow \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{NaHS} \rightarrow \text{Na}_2\text{S} \rightarrow \text{NaCl}$
13	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \rightarrow \text{Ni}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{NiOHCl} \rightarrow \text{NiCl}_2 \rightarrow \text{Ni}(\text{NO}_3)_2$
	$\text{KHSO}_3 \rightarrow \text{K}_2\text{SO}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_3 \rightarrow \text{K}_2\text{SO}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_3$
14	$\text{PbOHNO}_3 \rightarrow \text{Pb}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \rightarrow \text{Pb}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Na}_2\text{PbO}_2$
	$\text{SrCO}_3 \rightarrow \text{Sr}(\text{HCO}_3)_2 \rightarrow \text{H}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{NaHCO}_3 \rightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3$
15	$\text{Cr}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \rightarrow \text{CrOHSO}_4 \rightarrow \text{Cr}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{NaCrO}_2$
	$\text{Na}_2\text{Se} \rightarrow \text{H}_2\text{Se} \rightarrow \text{NaHSe} \rightarrow \text{Na}_2\text{Se} \rightarrow \text{NaCl}$
16	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \rightarrow \text{FeOH}(\text{NO}_3)_2 \rightarrow \text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{NaFeO}_2$
	$\text{H}_3\text{PO}_4 \rightarrow \text{Na}_2\text{HPO}_4 \rightarrow \text{Na}_3\text{PO}_4 \rightarrow \text{NaH}_2\text{PO}_4 \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4$
17	$\text{CuSO}_4 \rightarrow \text{CuCl}_2 \rightarrow \text{Cu}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{CuOHCl} \rightarrow \text{Cu}(\text{OH})_2$
	$\text{H}_3\text{PO}_4 \rightarrow \text{Na}_3\text{PO}_4 \rightarrow \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \rightarrow \text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \rightarrow \text{H}_3\text{PO}_4$
18	$\text{CoCl}_2 \rightarrow \text{Co}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{CoOHCl} \rightarrow \text{CoCl}_2 \rightarrow \text{Co}(\text{NO}_3)_2$
	$\text{KHSe} \rightarrow \text{H}_2\text{Se} \rightarrow \text{KHSe} \rightarrow \text{K}_2\text{Se} \rightarrow \text{KCl}$
19	$\text{MnCl}_2 \rightarrow \text{MnOHCl} \rightarrow \text{MnCl}_2 \rightarrow \text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \rightarrow \text{Mn}(\text{OH})_2$
	$\text{NaOH} \rightarrow \text{NaHSO}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_3 \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_3 \rightarrow \text{SrSO}_3$
20	$\text{CuCl}_2 \rightarrow \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \rightarrow \text{Cu}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \rightarrow \text{CuOHNO}_3$
	$\text{Na}_2\text{S} \rightarrow \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{NaHS} \rightarrow \text{Na}_2\text{S} \rightarrow \text{FeS}$
21	$\text{Al}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \rightarrow \text{AlOHSO}_4 \rightarrow \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \rightarrow \text{AlCl}_3$
	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{NaHCO}_3 \rightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{NaHCO}_3$
22	$\text{SnOHCl} \rightarrow \text{SnCl}_2 \rightarrow \text{SnOHCl} \rightarrow \text{Sn}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{K}_2\text{SnO}_2$
	$\text{H}_3\text{AsO}_4 \rightarrow \text{Na}_2\text{HAsO}_4 \rightarrow \text{Na}_3\text{AsO}_4 \rightarrow \text{NaH}_2\text{AsO}_4 \rightarrow \text{H}_3\text{AsO}_4$
23	$\text{FeOHSO}_4 \rightarrow \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \rightarrow \text{FeCl}_3$
	$\text{BaSO}_3 \rightarrow \text{Ba}(\text{HSO}_3)_2 \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_3 \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_3 \rightarrow \text{NaHSO}_3$
24	$\text{Ni}(\text{OH})_2 \rightarrow (\text{NiOH})_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{NiSO}_4 \rightarrow \text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \rightarrow \text{NiOHNO}_3$
	$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \rightarrow \text{H}_3\text{PO}_4 \rightarrow \text{NaH}_2\text{PO}_4 \rightarrow \text{Na}_3\text{PO}_4 \rightarrow \text{H}_3\text{PO}_4$
25	$\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{ZnSO}_4 \rightarrow (\text{ZnOH})_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Zn}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{K}_2\text{ZnO}_2$
	$\text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 \rightarrow \text{H}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{K}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{CO}_3$
26	$\text{MnSO}_4 \rightarrow (\text{MnOH})_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{MnSO}_4 \rightarrow \text{MnCl}_2 \rightarrow \text{Mn}(\text{OH})_2$
	$\text{K}_2\text{S} \rightarrow \text{KHS} \rightarrow \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{K}_2\text{S} \rightarrow \text{H}_2\text{S}$
27	$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \rightarrow \text{CrCl}_3 \rightarrow \text{Cr}(\text{OH})_2\text{Cl} \rightarrow \text{Cr}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{KCrO}_2$
	$\text{H}_2\text{SO}_3 \rightarrow \text{BaSO}_3 \rightarrow \text{Ba}(\text{HSO}_3)_2 \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_3 \rightarrow \text{Ba}(\text{HSO}_3)_2$
28	$\text{Mg}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{MgCl}_2 \rightarrow \text{MgOHCl} \rightarrow \text{Mg}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{MgOHNO}_3$
	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \rightarrow \text{H}_3\text{PO}_4 \rightarrow \text{NaH}_2\text{PO}_4 \rightarrow \text{H}_3\text{PO}_4 \rightarrow \text{Na}_2\text{HPO}_4$

29	$\text{Zn}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Na}_2\text{ZnO}_2 \rightarrow \text{Zn}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{ZnSO}_4 \rightarrow \text{ZnCl}_2$
	$\text{NaHSe} \rightarrow \text{Na}_2\text{Se} \rightarrow \text{H}_2\text{Se} \rightarrow \text{NaHSe} \rightarrow \text{H}_2\text{Se}$
30	$\text{NiSO}_4 \rightarrow \text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \rightarrow \text{NiOHNO}_3 \rightarrow \text{Ni}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{NiSO}_4$
	$\text{Na}_3\text{PO}_4 \rightarrow \text{H}_3\text{PO}_4 \rightarrow \text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \rightarrow \text{H}_3\text{PO}_4 \rightarrow \text{Na}_2\text{HPO}_4$

3. По заданным ионным уравнениям напишите соответствующие молекулярные уравнения.

1	$\text{Sn}^{2+} + 4\text{OH}^- = \text{SnO}_2^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$	16	$\text{Cd}^{2+} + \text{OH}^- + \text{Br}^- = \text{CdOHBr}$
2	$\text{Cr}^{3+} + \text{OH}^- + 2\text{Cl}^- = \text{CrOHCl}_2$	17	$\text{Zn}^{2+} + 4\text{OH}^- = \text{ZnO}_2^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$
3	$\text{Cu}^{2+} + 2\text{OH}^- = \text{Cu}(\text{OH})_2$	18	$\text{Hg}^{2+} + \text{S}^{2-} = \text{HgS}$
4	$\text{Ag}^+ + \text{Br}^- = \text{AgBr}$	19	$\text{HSO}_3^- + \text{OH}^- = \text{SO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}$
5	$\text{Co}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} = \text{CoCO}_3$	20	$\text{Zn}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} = \text{ZnCO}_3$
6	$\text{Co}^{2+} + \text{S}^{2-} = \text{CoS}$	21	$\text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-} = \text{HCO}_3^-$
7	$\text{Al}^{3+} + 3\text{OH}^- = \text{Al}(\text{OH})_3$	22	$2\text{H}^+ + \text{PO}_4^{3-} = \text{H}_2\text{PO}_4^-$
8	$\text{Be}^{2+} + 4\text{OH}^- = \text{BeO}_2^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$	23	$\text{NiOHCl} + \text{H}^+ = \text{Ni}^{2+} + \text{H}_2\text{O} + \text{Cl}^-$
9	$2\text{H}^+ + \text{SO}_3^{2-} = \text{H}_2\text{SO}_3$	24	$\text{Cu}^{2+} + 2\text{OH}^- = \text{Cu}(\text{OH})_2$
10	$\text{Ca}^{2+} + \text{SO}_3^{2-} = \text{CaSO}_3$	25	$\text{Sr}^{2+} + \text{SiO}_3^{2-} = \text{SrSiO}_3$
11	$\text{Co}^{2+} + \text{OH}^- + \text{NO}_3^- = \text{CoOHNO}_3$	26	$\text{Ba}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} = \text{BaSO}_4$
12	$\text{Pb}^{2+} + 2\text{OH}^- = \text{Pb}(\text{OH})_2$	27	$\text{Bi}^{3+} + 3\text{OH}^- = \text{Bi}(\text{OH})_3$
13	$3\text{Cu}^{2+} + 2\text{PO}_4^{3-} = \text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$	28	$\text{H}^+ + \text{S}^{2-} = \text{HS}^-$
14	$2\text{H}^+ + \text{SiO}_3^{2-} = \text{H}_2\text{SiO}_3$	29	$\text{Mg}^{2+} + \text{SO}_3^{2-} = \text{MgSO}_3$
15	$\text{Fe}^{2+} + \text{Cl}^- + \text{OH}^- = \text{FeOHCl}$	30	$\text{Co}^{2+} + \text{OH}^- + \text{Cl}^- = \text{CoOHCl}$

8. Гидролиз солей

8.1. Ионное произведение воды. Водородный показатель

Вода является слабым электролитом. Уравнение диссоциации



константа диссоциации воды

$$K = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} = 1,8 \cdot 10^{-16} \text{ (при 298 К).}$$

Произведение равновесных концентраций ионов водорода и гидроксид-ионов называют ионным произведением воды (K_w). Как следует из выражения константы диссоциации,

$$K_w = K[\text{H}_2\text{O}].$$

Пренебрегая продиссоциировавшей частью молекул воды, можно принять равновесную концентрацию молекул $[\text{H}_2\text{O}]$ равной общему количеству вещества воды в одном литре, т. е.

$$[\text{H}_2\text{O}] \approx \frac{1000}{18} = 55,56 \text{ моль/л.}$$

Тогда при 298 К (25 °С)

$$K_w = 1,8 \cdot 10^{-16} \cdot 55,56 = 10^{-14}.$$

Ионное произведение воды

$$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14} \quad (\text{при } T = 298 \text{ K}).$$

При данной температуре ионное произведение воды является постоянной величиной для любых разбавленных водных растворов. Зная концентрацию ионов H^+ , можно рассчитать концентрацию OH^- , и наоборот.

Поскольку степенные выражения неудобны в количественных расчетах, их заменяют логарифмическими функциями, имеющими специальные обозначения и названия. Для характеристики среды, как правило, используют *водородный показатель*:

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+].$$

В нейтральной среде

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7} \text{ моль/л}, \quad \text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = -\lg 10^{-7} = 7.$$

В кислой среде

$$[\text{H}^+] > 10^{-7} \text{ моль/л}, \quad -\lg[\text{H}^+] > \lg 10^{-7}, \quad -\lg[\text{H}^+] < 7, \text{ т.е. } \text{pH} < 7.$$

В щелочной среде

$$[\text{H}^+] < 10^{-7} \text{ моль/л}, \quad -\lg[\text{H}^+] < \lg 10^{-7}, \quad -\lg[\text{H}^+] > 7, \text{ т.е. } \text{pH} > 7.$$

Значения концентраций ионов H^+ или OH^- , а также показатель pH являются количественной характеристикой среды раствора (кислой, нейтральной, щелочной).

Количественная характеристика	Среда раствора		
	Кислая	Нейтральная	Щелочная
pH	< 7	= 7	> 7
$[\text{H}^+]$, моль/л	> 10^{-7}	10^{-7}	< 10^{-7}
$[\text{OH}^-]$, моль/л	< 10^{-7}	10^{-7}	> 10^{-7}

8.2. Гидролиз солей

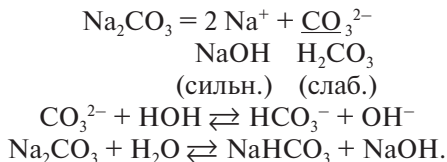
Гидролиз солей — взаимодействие ионов соли с ионами воды, приводящее к смещению ионного равновесия воды и изменению pH среды.

В реакциях гидролиза участвуют ионы слабых электролитов: катионы слабых оснований и анионы слабых кислот. В ходе гидролиза образуются слабодиссоциированные или труднорастворимые продукты. Следствием гидролиза является нарушение равновесия в системе



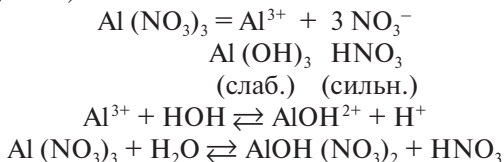
в результате среда становится либо кислой ($\text{pH} < 7$), либо щелочной ($\text{pH} > 7$).

1. Гидролиз соли, образованной слабой кислотой и сильным основанием, — гидролиз по аниону (протекает преимущественно по первой ступени):



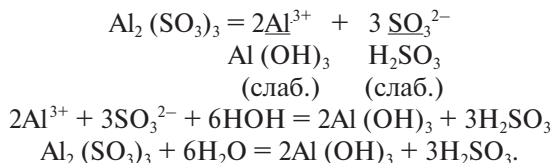
Реакция сопровождается образованием ионов OH^- . Раствор карбоната натрия характеризуется щелочной средой, $\text{pH} > 7$.

2. Гидролиз соли, образованной слабым основанием и сильной кислотой, — гидролиз по катиону (протекает преимущественно по первой ступени):



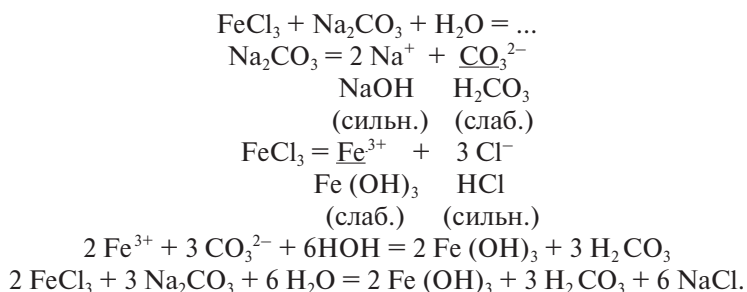
Реакция сопровождается образованием ионов H^+ . Раствор сульфата никеля (II) характеризуется кислой средой, $\text{pH} < 7$.

3. Соль, образованная слабым основанием и слабой кислотой, подвергается практически полному, необратимому гидролизу:



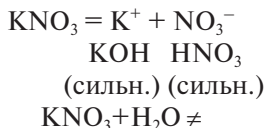
В данном случае гидролиз идет и по катиону, и по аниону с образованием сразу двух слабых электролитов. Среда зависит от относительной силы образующихся в результате гидролиза кислоты и основания.

4. Совместному гидролизу подвергаются две соли, одна из которых образована слабым основанием и сильной кислотой, другая — сильным основанием и слабой кислотой:



Гидролиз, как и в предыдущем случае, идет и по катиону, и по аниону с образованием сразу двух слабых электролитов. Среда зависит от силы образующихся в результате гидролиза кислоты и основания.

5. Соль, образованная сильной кислотой и сильным основанием, не гидролизуется:



Соль гидролизу не подвергается, $\text{pH} = 7$.

8.3. Степень гидролиза и ее зависимость от различных факторов

Гидролиз обратим, равновесие в системе смещено в направлении образования более слабого электролита — воды, т. е. в направлении обратной реакции. Глубину прохождения гидролиза можно количественно охарактеризовать степенью гидролиза.

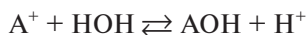
Степень гидролиза (h) — отношение количества вещества (соли), подвергшегося гидролизу, к общему количеству растворенного вещества.

Значение h выражают в долях единицы или процентах. Степень гидролиза зависит от природы соли, концентрации раствора соли и температуры.

Формула соли	Концентрация раствора, моль/л	h , %
NH_4Cl	0,01	0,01
Na_2CO_3	0,1	2,7
$\text{CH}_3\text{COONH}_4$	0,1	0,5

- Степень гидролиза соли тем больше, чем слабее основание или кислота, образующие соль.
- Повышение температуры приводит к увеличению степени гидролиза, так как гидролиз — эндотермический процесс.
- Степень гидролиза увеличивается при разбавлении раствора (уменьшении концентрации).

Добавление кислоты приводит к смещению равновесия гидролиза соли АВ по катиону



влево, т. е. к уменьшению степени гидролиза, а добавление щелочи — к увеличению степени гидролиза; ослабить гидролиз можно добавлением кислоты.

Равновесие гидролиза соли по аниону,



при добавлении кислоты смещается вправо, гидролиз усиливается, ослабить гидролиз можно добавлением щелочи.

8.4. Примеры решения заданий

Пример 1. Рассчитайте концентрацию ионов H^+ , OH^- и pH в растворе NaOH с концентрацией 0,1 моль/л.

Составим уравнение диссоциации NaOH :



Из уравнения видно, что при диссоциации 1 моль NaOH в растворе появляется 1 моль ионов OH^- , следовательно, если в 1 литре раствора содержится 0,1 моль NaOH , тогда концентрация OH^- в этом растворе также будет равна 0,1 моль/л.

$$[\text{OH}^-] = 0,1 \text{ моль/л}$$

Из уравнения ионного произведения воды рассчитывают концентрацию ионов H^+ :

$$K_w = [\text{H}^+] [\text{OH}^-] = 10^{-14}.$$

$$[\text{H}^+] = \frac{K_w}{[\text{OH}^-]} = \frac{10^{-14}}{10^{-1}} = 10^{-13} \text{ моль/л}.$$

Рассчитывают pH раствора:

$$\text{pH} = -\lg [\text{H}^+] = -\lg 10^{-13} = 13.$$

Пример 2. Напишите уравнения реакций гидролиза NiSO_4 , NaHCO_3 . Укажите область значений pH растворов ($>$, \approx , $<$ 7).

При рассмотрении гидролиза солей следует помнить:

- гидролиз по катиону или по аниону — реакция обратимая (в уравнении ставят знак \rightleftharpoons);
- в растворе присутствует незначительное количество ионов H^+ и OH^- , возникших за счет диссоциации воды:

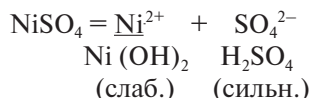


Рассмотрим уравнение реакции гидролиза NiSO_4 (по первой ступени).

1. Уравнение диссоциации соли:

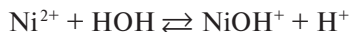


2. Указывают, катионом какого основания (сильного или слабого) и анионом какой кислоты (сильной или слабой) образована соль:



3. Гидролизу подвергается ион слабого электролита — Ni^{2+} .

4. В ходе первой ступени гидролиза ион Ni^{2+} связывает из воды ион OH^- — ион противоположного заряда (только один), в результате образуется NiOH^+ . Оставшиеся от воды ионы H^+ создают в растворе кислую среду $\text{pH} < 7$:



5. Молекулярное уравнение:

в левой части записывают формулу соли (NiSO_4), добавляют воду;
в правой части — правую часть краткого ионного уравнения:



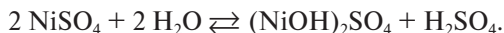
к каждой *заряженной* частице приписывают ион противоположного заряда (ион сильного электролита) — SO_4^{2-}



составляют формулы в соответствии с зарядами.



6. Расставляют коэффициенты.

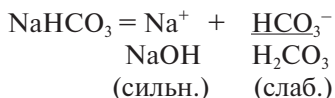


Рассмотрим уравнение реакции гидролиза NaHCO_3 .

1. Уравнение диссоциации соли:

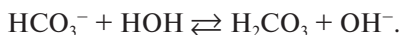


2. Указывают, катионом какого основания (сильного или слабого) и анионом какой кислоты (сильной или слабой) образована соль:



3. Гидролизу подвергается ион слабого электролита HCO_3^- .

4. В ходе гидролиза ион HCO_3^- связывает из воды ион H^+ — ион противоположного заряда, в результате образуется H_2CO_3 — электронейтральная молекула. Оставшиеся от воды ионы OH^- создают в растворе щелочную среду $\text{pH} > 7$:



5. Молекулярное уравнение:

в левой части записывают формулу соли (NaHCO_3), добавляют воду; в правой части — правую часть краткого ионного уравнения:



к каждой *заряженной* частице приписывают ион противоположного заряда (ион сильного электролита) — Na^+ ; к H_2CO_3 противоион не приписывают (электронейтральная частица).



проверяют правильность формул в соответствии с зарядами



6. Коэффициенты в данном случае не требуются.

8.5. Задания для самостоятельной подготовки

1. Рассмотрите возможность протекания гидролиза солей, укажите область значений pH растворов ($>$, \approx , $<$ 7), ответ подтвердите уравнениями реакций.

1	$\text{ZnSO}_4, \text{NaCN}, \text{KNO}_3$	16	$\text{NiCl}_2, \text{Ba}(\text{NO}_2)_2, \text{Na}_2\text{SO}_4$
2	$\text{CuCl}_2, \text{Na}_2\text{SO}_3, \text{Li}_2\text{SO}_4$	17	$\text{CoSO}_4, \text{K}_2\text{SO}_3, \text{KNO}_3$
3	$\text{NaCl}, \text{Na}_2\text{CO}_3, \text{Fe}(\text{NO}_3)_3$	18	$\text{KCH}_3\text{COO}, \text{CrCl}_3, \text{Ca}(\text{NO}_3)_2$
4	$\text{NaF}, \text{FeSO}_4, \text{NaNO}_3$	19	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2, \text{NaNO}_3, \text{Na}_2\text{Se}$
5	$\text{Na}_2\text{SO}_4, \text{AlCl}_3, \text{KNO}_2$	20	$\text{NaCl}, \text{Na}_2\text{HPO}_4, \text{Ni}(\text{NO}_3)_2$
6	$\text{MnSO}_4, \text{NaCH}_3\text{COO}, \text{KNO}_3$	21	$\text{NaHS}, \text{NH}_4\text{NO}_3, \text{KBr}$
7	$\text{KNO}_3, \text{CoCl}_2, \text{Na}_3\text{PO}_4$	22	$\text{BaCl}_2, \text{KCN}, \text{MgSO}_4$
8	$\text{NH}_4\text{Cl}, \text{K}_2\text{CO}_3, \text{Na}_2\text{SO}_4$	23	$\text{Na}_2\text{SO}_4, \text{Al}(\text{NO}_3)_3, \text{NaHSe}$
9	$\text{KClO}_4, \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3, \text{NaHS}$	24	$\text{KHCO}_3, \text{FeCl}_3, \text{Ca}(\text{NO}_3)_2$
10	$\text{CoSO}_4, \text{KCl}, \text{Li}_2\text{SO}_3$	25	$\text{NaNO}_3, \text{Cu}(\text{NO}_3)_2, \text{Sr}(\text{NO}_2)_2$
11	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2, \text{KHSO}_3, \text{NaI}$	26	$\text{MnCl}_2, \text{Ba}(\text{NO}_3)_2, \text{K}_2\text{HPO}_4$
12	$\text{NaNO}_3, \text{SnCl}_2, \text{Ba}(\text{NO}_2)_2$	27	$\text{KI}, \text{ZnCl}_2, \text{KHCO}_3$
13	$\text{Li}_2\text{CO}_3, \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3, \text{KCl}$	28	$\text{K}_2\text{SO}_4, (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4, \text{KHSe}$
14	$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3, \text{K}_3\text{PO}_4, \text{NaClO}_4$	29	$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3, \text{K}_2\text{S}, \text{NaI}$
15	$\text{Na}_2\text{S}, \text{SnSO}_4, \text{CaCl}_2$	30	$\text{KNO}_3, \text{AlBr}_3, \text{Ca}(\text{NO}_2)_2$

9. Окислительно-восстановительные процессы

9.1. Основные определения

Степень окисления — условный заряд атома в соединении, рассчитанный исходя из предположения, что характер химических связей — ионный.

1. Степень окисления атома элемента в простом веществе, например в H_2 , N_2 , и т. д., равна нулю. Степень окисления металлов в элементарном состоянии также принимается равной нулю.

2. Степень окисления атома в виде простого иона в соединении, имеющем ионное строение, равна заряду данного иона, например NaI^+ , $MgCl_2^{2+}$.

3. В соединениях с ковалентными полярными связями отрицательный заряд относят к более электроотрицательному элементу, причем принимают следующие степени окисления:

- степень окисления фтора в соединениях равна -1 ;
- атомы кислорода в большинстве соединений проявляют степень окисления, равную -2 . Исключения составляют пероксиды (H_2O_2), где степень окисления кислорода -1 ; надпероксиды (KO_2), степень окисления равна $-1/2$; озониды (KO_3), степень окисления $-1/3$; во фторокислороде OF_2 степень окисления кислорода равна $+2$;
- степень окисления атомов водорода в соединениях $+1$, за исключением гидридов металлов, например LiH , где степень окисления атома водорода -1 ;
- щелочные и щелочно-земельные металлы проявляют в соединениях степень окисления $+1$ и $+2$ соответственно.

Алгебраическая сумма степеней окисления атомов элементов в составе частицы равна заряду этой частицы. Для определения степени

окисления атомов элементов составляют простейшие алгебраические уравнения. Например, в SO_2 , K_2SO_4 степень окисления серы (x):

$$\begin{array}{lll} \text{SO}_2 & x + 2 \cdot (-2) = 0 & x = +4 \\ \text{K}_2\text{SO}_4 & 2 \cdot (+1) + x + 4 \cdot (-2) = 0 & x = +6 \end{array}$$

Заряд иона равен алгебраической сумме степеней окисления атомов элементов, входящих в его состав:

$$\begin{array}{lll} \text{NO}_3^- & x + 3 \cdot (-2) = -1 & x = +5 \\ \text{SO}_3^{2-} & x + 3 \cdot (-2) = -2 & x = +4 \\ \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} & 2x + 7 \cdot (-2) = -2 & x = +6 \end{array}$$

Аналогичным способом можно определить степень окисления атомов элементов в любых соединениях.

Окислительно-восстановительные реакции (ОВР) — реакции, в ходе которых происходит изменение степеней окисления атомов элементов.

Например, реакция



является окислительно-восстановительной, так как изменяется степень окисления атомов меди и йода.

Процесс потери частицей электронов называется *окислением*, а процесс присоединения электронов — *восстановлением*.

Окислитель — в ходе реакции присоединяет электроны, понижая свою степень окисления.

Восстановитель — отдает электроны, его степень окисления повышается.

Соединения, в состав которых входят атомы элементов в своей высшей степени окисления (высшая степень окисления, как правило, равна номеру группы), в окислительно-восстановительных реакциях могут выступать только в качестве окислителей. Например, KMnO_4 , NaNO_3 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, K_2CrO_4 и др.

Соединения, содержащие атомы элементов в их низшей степени окисления (низшая степень окисления неметаллов равна ($N_{\text{группы}} - 8$), у металлов низшая степень окисления — 0), могут выступать в рассматриваемых процессах только в качестве восстановителей. Например, Na_2S^{-2} , NH_3^{-3} , Zn^0 , Al^0 .

Соединения, содержащие атомы элементов в промежуточной степени окисления, способны проявлять как окислительные свойства (при взаимодействии с более сильными восстановителями), так и восстановительные (при взаимодействии с более сильными окислителями). Например, NaNO_2^{+3} , $\text{K}_2\text{SO}_3^{+4}$, MnO_2^{+4} , Cl_2^0 и др.

9.2. Составление уравнений окислительно-восстановительных реакций

Существует несколько способов составления уравнений окислительно-восстановительных реакций.

Для вывода коэффициентов при составлении уравнений окислительно-восстановительных реакций необходимо соблюдение:

- материального баланса (число атомов элементов в левой и правой частях должно быть одинаково);
- электронного баланса: число электронов, отданных восстановителем (Red), должно быть равно числу электронов, принятых окислителем (Ox).

При составлении уравнений окислительно-восстановительных реакций, протекающих в растворах, используют метод ионно-электронного баланса, при этом часто возникает необходимость учитывать среду (H^+ , OH^- , H_2O).

9.2.1. Правила составления полуреакций в разных средах

- В кислой среде недостаток n атомов кислорода уравнивают $n \text{ H}_2\text{O}$, в противоположной части атомы водорода уравнивают $2n \text{ H}^+$.
- В щелочной среде недостаток n кислорода уравнивают $2n \text{ OH}^-$, в противоположной части $n \text{ H}_2\text{O}$.

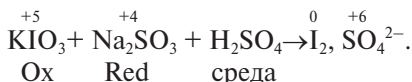
- В нейтральной среде в левой части n H_2O (n — разница атомов кислорода в левой и правой частях), справа $2n$ H^+ (если атомы кислорода уравнились), или $2n$ OH^- (если атомы кислорода не уравнились).

Следует помнить, что правила носят рекомендательный характер.

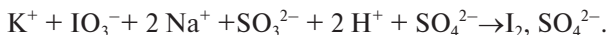
9.2.2. ОВР в кислой среде



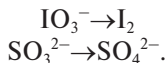
1. Рассчитывают степени окисления тех атомов элементов, которые ее изменяют, определяют окислитель, восстановитель и среду:



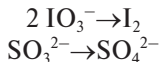
2. Составляют ионную схему реакции:



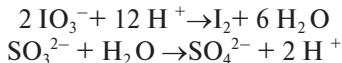
3. Разбивают реакцию на две полуреакции:



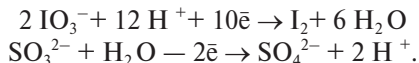
4. Уравнивают количество атомов элементов, изменяющих степень окисления:



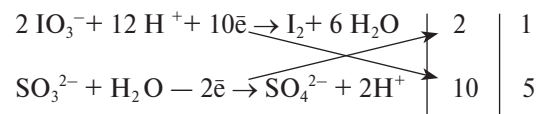
5. При необходимости уравнивают количество кислорода и водорода:



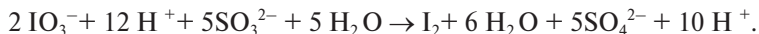
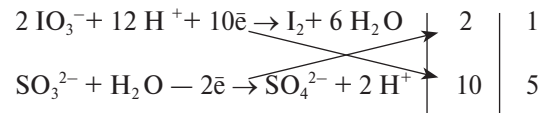
6. По изменению степени окисления подсчитывают количество отданных или принятых электронов:



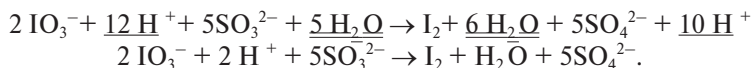
7. Исходя из того, что количество отданных и принятых электронов должно быть равно, выводят коэффициенты, при необходимости сокращают их:



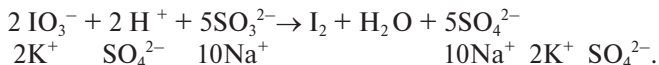
8. Составляют суммарное ионное уравнение реакции: складывают левые и правые части обеих полуреакций, предварительно умножив каждую частицу на коэффициенты:



9. При необходимости приводят подобные — сокращают одинаковые частицы в левой и правой частях уравнения.



10. Приводят к балансу противоионы:



11. Составляют суммарное молекулярное уравнение реакции, расставляют коэффициенты:



12. Проверка правильности расстановки коэффициентов по кислороду:

$$\underbrace{2 \cdot 3 + 5 \cdot 3 + 4}_{25} = \underbrace{1 + 5 \cdot 4 + 4}_{25}$$

9.2.3. ОВР в щелочной среде



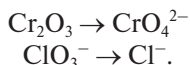
1. Рассчитывают степени окисления тех атомов элементов, которые ее изменяют, определяют окислитель, восстановитель и среду:



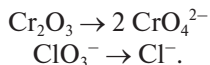
2. Составляют ионную схему реакции:



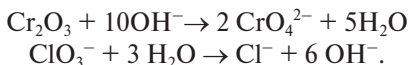
3. Разбивают реакцию на две полуреакции:



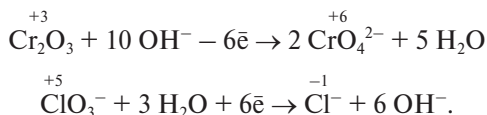
4. Уравнивают количество атомов элементов, изменяющих степень окисления:



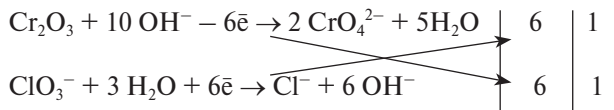
5. При необходимости уравнивают количество кислорода и водорода:



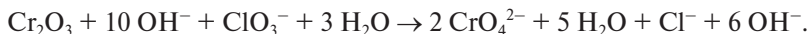
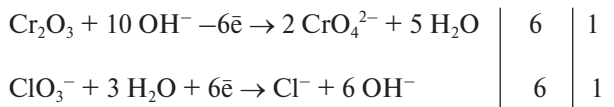
6. По изменению степени окисления подсчитывают количество отданных или принятых электронов:



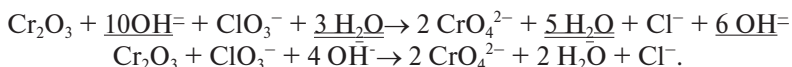
7. Исходя из того, что количество отданных и принятых электронов должно быть равно, выводят коэффициенты, при необходимости сокращают их:



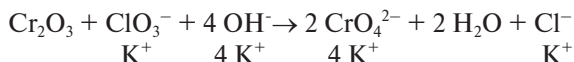
8. Составляют суммарное ионное уравнение реакции: складывают левые и правые части обеих полуреакций, предварительно умножив каждую частицу на соответствующие коэффициенты:



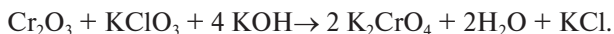
9. При необходимости сокращают одинаковые частицы в левой и правой частях ионного уравнения:



10. Приводят к балансу противоионы:



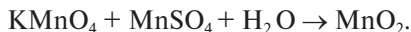
11. Составляют суммарное молекулярное уравнение реакции с найденными коэффициентами:



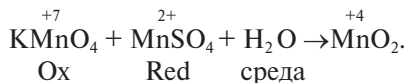
12. Проверка правильности расстановки коэффициентов по кислороду:

$$\underbrace{3 + 3 + 4}_{10} = \underbrace{2 \cdot 4 + 2}_{10}$$

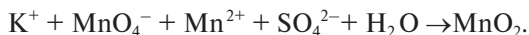
9.2.4. ОВР в нейтральной среде



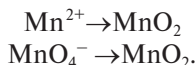
1. Рассчитывают степени окисления тех атомов элементов, которые ее изменяют, определяют окислитель, восстановитель и среду:



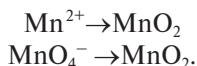
2. Составляют ионную схему реакции:



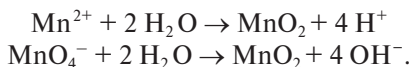
3. Разбивают реакцию на две полуреакции:



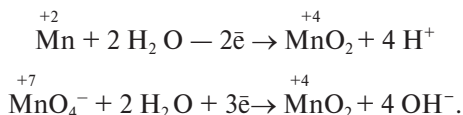
4. Уравнивают количество атомов элементов, изменяющих степень окисления:



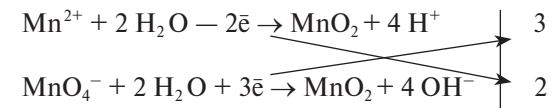
5. При необходимости уравнивают количество кислорода и водорода:



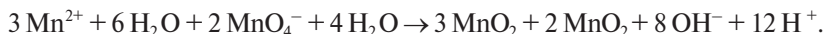
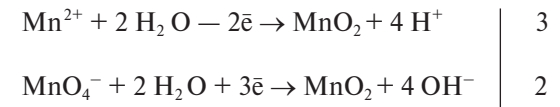
6. По изменению степени окисления подсчитывают количество отданных или принятых электронов:



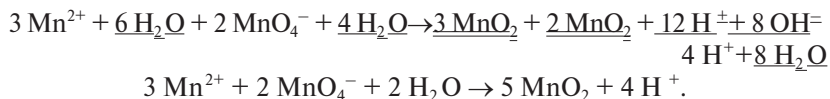
7. Исходя из того, что количество отданных и принятых электронов должно быть равно, выводят коэффициенты, при необходимости сокращают их:



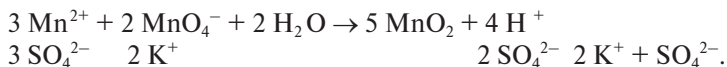
8. Составляют суммарное ионное уравнение реакции: складывают левые и правые части обеих полуреакций, предварительно умножив каждую частицу на соответствующие коэффициенты:



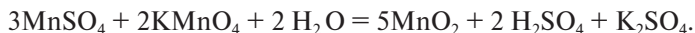
9. При необходимости сокращают одинаковые частицы в левой и правой частях ионного уравнения:



10. Приводят к балансу противоионы:



11. Составляют суммарное молекулярное уравнение реакции с найденными коэффициентами:

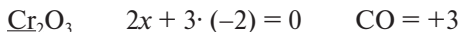


12. Проверка правильности расстановки коэффициентов по кислороду:

$$\underbrace{3 \cdot 4 + 2 \cdot 4 + 2}_{22} = \underbrace{5 \cdot 2 + 2 \cdot 4 + 4}_{22}$$

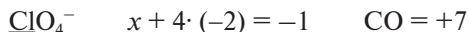
9.3. Примеры решения заданий

Пример 1. Укажите степень окисления (CO) подчеркнутых атомов элементов в предложенных частицах, а также их высшую и низшую степени окисления. Объясните, какую роль могут выполнять указанные частицы в окислительно-восстановительных реакциях: только окислитель (Ox), только восстановитель (Red), окислитель и восстановитель (Ox и Red).



Хром — элемент VI группы, следовательно, высшая степень окисления его +6, т. к. хром является металлом, то его низшая степень окисления 0. В данном случае хром проявляет промежуточную сте-

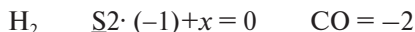
пень окисления, следовательно, в окислительно-восстановительных реакциях данная частица может быть и окислителем, и восстановителем (Ox и Red).



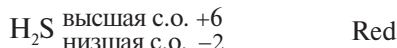
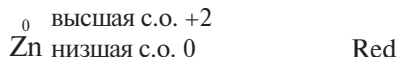
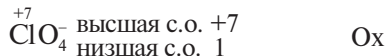
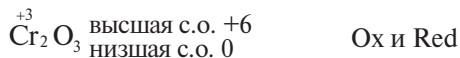
Хлор — элемент VII группы, следовательно, высшая степень окисления его +7, хлор — неметалл, следовательно, низшая степень окисления его $7-8 = -1$. В окислительно-восстановительных реакциях $\underline{\text{ClO}_4^-}$ может быть только окислителем (Ox).



Цинк — элемент II группы, следовательно, высшая степень окисления его +2, цинк — металл, низшая степень окисления 0. В окислительно-восстановительных реакциях Zn может быть только восстановителем (Red).



Сера — элемент VI группы, значит, его высшая степень окисления +6, низшая степень окисления серы $6-8 = -2$, следовательно, в окислительно-восстановительных реакциях H_2S может быть только восстановителем (Red).



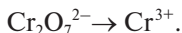
Пример 2. Составьте уравнение полуреакций в заданной среде:



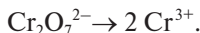


Алгоритм составления уравнения полуреакции.

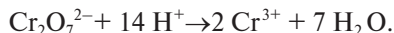
1. Рассчитывают степени окисления атомов элементов, которые ее изменяют.
2. Уравнивают их количество (при необходимости).
3. В соответствии с правилами среды уравнивают количество атомов кислорода и водорода.
4. Указывают количество отданных или принятых электронов.



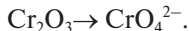
1. Степень окисления изменяет хром: с +6 в $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ до +3 в Cr^{3+} .
2. Уравнивают количество атомов хрома:



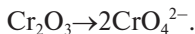
3. В правую часть для восполнения недостатка 7 атомов кислорода запишем 7 H_2O ; в левую часть для уравнивания водорода запишем 14 H^+ :



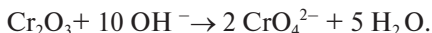
4. Степень окисления изменяет хром с +6 до +3, принимая 3 \bar{e} , учитывая что в полуреакции участвует 2 атома хрома, принимается 6 \bar{e} :



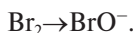
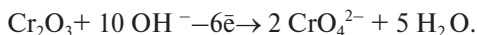
1. Степень окисления изменяет хром: с +3 в Cr_2O_3 до +6 в CrO_4^{2-} .
2. Уравнивают количество атомов хрома:



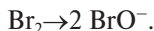
3. В левой части недостаток 5 атомов кислорода, добавим 10 OH^- ; в правую часть для уравнивания водорода и кислорода запишем $5 \text{ H}_2\text{O}$:



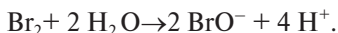
4. Степень окисления изменяет хром с +3 до +6, отдавая $3\bar{e}$, учитывая, что в полуреакции участвует 2 атома хрома, отдается $6\bar{e}$:



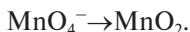
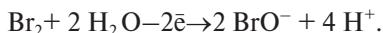
1. Степень окисления изменяет бром: с 0 в Br_2 до +1 в BrO^- .
2. Уравнивают количество атомов брома:



3. Разница по кислороду в обеих частях (с учетом коэффициента) составляет 2 атома, следовательно, в левую часть необходимо записать $2 \text{ H}_2\text{O}$, при этом кислород в обеих частях уравнивается, следовательно, необходимо уравнивать в правой части водород, добавив 4 H^+ :



4. Степень окисления изменяет бром с 0 до +1, отдавая $1\bar{e}$, учитывая, что в полуреакции участвует 2 атома брома, отдается $2\bar{e}$:

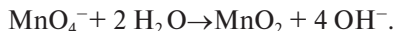


1. Степень окисления изменяет марганец: с +7 в MnO_4^- до +4 в MnO_2 .

2. Количество атомов марганца в обеих частях одинаково, коэффициенты не требуются.

3. Разница по кислороду в обеих частях составляет 2 атома, следовательно, в левую часть необходимо записать $2 \text{ H}_2\text{O}$, при этом кис-

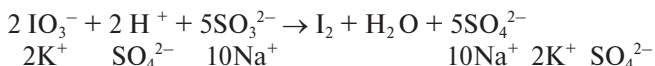
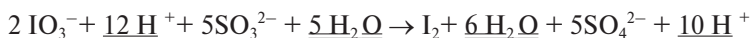
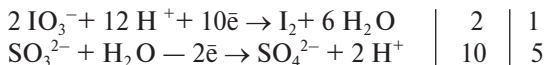
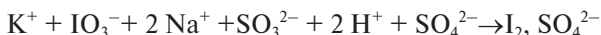
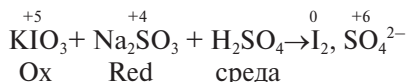
лород в обеих частях не уравнился, следовательно, необходимо уравнивать его, добавив в правой части 4 OH⁻:



4. Степень окисления изменяет марганец с +7 до +4, принимая 3ē:



Пример 3. Запишите электронно-ионные уравнения полуреакций, ионное и молекулярное уравнения реакции, соответствующие данному превращению:



9.4. Задания для самостоятельной подготовки

1. Рассчитайте и укажите степень окисления (CO) атомов подчеркнутых элементов в предложенных частицах. Объясните, какую роль могут выполнять предложенные частицы в окислительно-восстано-

вительных реакциях: только окислитель (Ox), только восстановитель (Red), окислитель и восстановитель (Ox и Red).

1	CrO_3^{3-} , MnO_2 , PbO_2 , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	16	P_2O_3 , CO , AlO_2^- , NO_3^-
2	Cd , AlO_2^- , N_2O , NO_3^-	17	Zn , H_2SO_3 , HNO_3 , ClO_4^-
3	Al_2O_3 , MnO_4^- , Br^- , CrO_4^{2-}	18	VO_3^- , NO_2 , Mn^{2+} , Al
4	CO_2 , MnO_2 , MnO_4^{2-} , Cl^-	19	H_2S , Cl_2 , SO_4^{2-} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$
5	NO_3^- , NO , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, SO_3^{2-}	20	SO_3^{2-} , NO_2^- , ClO_4^- , Br^-
6	BrO^- , Br^- , Cd^{2+} , CrO_4^{2-}	21	CrO_2^- , ReO_4^- , PbO_2 , CrO_4^{2-}
7	N_2 , Cl^- , CrO_2^- , BaO_7^{2-}	22	NO_2^- , MnO_2 , NO_2 , Cu
8	TiO^{2+} , ClO^- , ClO_3^- , MnO_4^-	23	SO_4^{2-} , Cl_2 , Mn^{2+} , ClO^-
9	MnO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+ , ClO_3^-	24	ClO_4^- , Cl^- , CrO_2^- , F_2
10	NH_4OH , VO^{2+} , Cl_2 , VO_3^-	25	Ca , NO_3^- , BrO^- , NO_2^-
11	NO_2 , H_3PO_4 , HCl , CrO_4^{2-}	26	SO_4^{2-} , CO , H_2S , MnO_4^{2-}
12	NO_3^- , ClO_3^- , Mn , S^{2-}	27	CO_2 , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, BrO^- , SeO_4^{2-}
13	Sn^{2+} , CH_4 , SeO_4^{2-} , ClO_3^-	28	SeO_3^{2-} , AlO_2^- , Br^- , ClO_3^-
14	SnO_2 , N_2O , MnO_2 , SO_3^{2-}	29	ClO_3^- , SO_4^{2-} , TiO^+ , MnO_4^-
15	Cl_2O , I_2 , N_2O_3 , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	30	I_2 , NO , H_2Se , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$

2. Запишите электронно-ионные уравнения полуреакций, ионное и молекулярное уравнения реакции, соответствующие данному превращению.

1	$\text{KMnO}_4 + \text{KI} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Mn}^{2+}, \text{I}_2$
	$\text{Na}_2\text{SeO}_3 + \text{KBrO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Br}_2, \text{SeO}_4^{2-}$
2	$\text{FeSO}_4 + \text{Br}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Fe}^{3+}, \text{Br}^-$
	$\text{KMnO}_4 + \text{KI} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MnO}_2, \text{I}_2$
3	$\text{KCrO}_2 + \text{Br}_2 + \text{KOH} \rightarrow \text{Br}^-, \text{CrO}_4^{2-}$
	$\text{FeCl}_2 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Fe}^{3+}, \text{Mn}^{2+}$
4	$\text{Na}_2\text{MnO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MnO}_2, \text{SO}_4^{2-}$
	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{FeSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Cr}^{3+}, \text{Fe}^{3+}$
5	$\text{KClO}_3 + \text{KCrO}_2 + \text{NaOH} \rightarrow \text{Cl}^-, \text{CrO}_4^{2-}$
	$\text{CrO}_3 + \text{HCl} \rightarrow \text{Cl}_2, \text{Cr}^{3+}$
6	$\text{C} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{CO}_2, \text{NO}_2$
	$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{NaClO} + \text{NaOH} \rightarrow \text{Cl}^-, \text{CrO}_4^{2-}$

7	$\text{KCrO}_2 + \text{Cl}_2 + \text{KOH} \rightarrow \text{CrO}_4^{2-}, \text{Cl}^-$
	$\text{Ni}(\text{OH})_2 + \text{NaClO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cl}^-, \text{Ni}(\text{OH})_3 \downarrow$
8	$\text{KMnO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SO}_4^{2-}, \text{MnO}_2$
	$\text{BiCl}_3 + \text{SnCl}_2 + \text{KOH} \rightarrow \text{SnO}_3^{2-}, \text{Bi}$
9	$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{Cl}_2 + \text{KOH} \rightarrow \text{CrO}_4^{2-}, \text{Cl}^-$
	$\text{I}_2 + \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{IO}_3^-, \text{Cl}^-$
10	$\text{KClO}_3 + \text{MnO}_2 + \text{KOH} \rightarrow \text{MnO}_4^{2-}, \text{Cl}^-$
	$\text{Na}_3\text{AsO}_3 + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{AsO}_4^{3-}, \text{Cr}^{3+}$
11	$\text{HCl} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{Cl}_2, \text{NO}$
	$\text{KMnO}_4 + \text{KI} + \text{NaOH} \rightarrow \text{MnO}_4^{2-}, \text{IO}_3^-$
12	$\text{I}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{I}^-, \text{SO}_4^{2-}$
	$\text{FeSO}_4 + \text{KClO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Cl}^-, \text{Fe}^{3+}$
13	$\text{KClO}_3 + \text{I}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{IO}_3^-, \text{Cl}^-$
	$\text{H}_2\text{S} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{SO}_4^{2-}, \text{NO}_2$
14	$\text{Na}_3\text{AsO}_3 + \text{I}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{AsO}_4^{3-}, \text{I}^-$
	$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 + \text{NaBiO}_3 + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{Bi}^{3+}, \text{MnO}_4^-$
15	$\text{KI} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{NO}, \text{I}_2$
	$\text{KMnO}_4 + \text{V}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MnO}_2, \text{VO}^{2+}$
16	$\text{FeCl}_2 + \text{HNO}_3 + \text{HCl} \rightarrow \text{Fe}^{3+}, \text{N}_2\text{O}$
	$\text{K}_2\text{S} + \text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{S}, \text{MnO}_2$
17	$\text{MnSO}_4 + \text{Cl}_2 + \text{KOH} \rightarrow \text{MnO}_4^{2-}, \text{Cl}^-$
	$\text{H}_2\text{S} + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Cr}^{3+}, \text{S}$
18	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Cr}^{3+}, \text{SO}_4^{2-}$
	$\text{MnO}_2 + \text{KNO}_3 + \text{KOH} \rightarrow \text{MnO}_4^{2-}, \text{NO}_2$
19	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{Fe}^{3+}, \text{NO}_2$
	$\text{Cl}_2 + \text{FeCl}_3 + \text{KOH} \rightarrow \text{Cl}^-, \text{FeO}_4^{2-}$
20	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{HCl} \rightarrow \text{Cr}^{3+}, \text{Cl}_2$
	$\text{FeCl}_2 + \text{NaBiO}_3 + \text{NaOH} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3, \text{BiO}^+$
21	$\text{SnCl}_2 + \text{Na}_3\text{AsO}_3 + \text{HCl} \rightarrow \text{Sn}^{4+}, \text{As}$
	$\text{S} + \text{KOH} \rightarrow \text{SO}_3^{2-}, \text{S}^{2-}$
22	$\text{SO}_2 + \text{NaIO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{I}^-, \text{SO}_4^{2-}$
	$\text{H}_2\text{S} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{S}, \text{NO}$
23	$\text{KBrO} + \text{MnCl}_2 + \text{KOH} \rightarrow \text{Br}^-, \text{MnO}_4^{2-}$
	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{FeSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Cr}^{3+}, \text{Fe}^{3+}$

24	$\text{NaCrO}_2 + \text{NaClO} + \text{KOH} \rightarrow \text{CrO}_4^{2-}, \text{Cl}^-$
	$\text{KMnO}_4 + \text{NaNO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Mn}^{2+}, \text{NO}_3^-$
25	$\text{SnCl}_2 + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Sn}^{4+}, \text{Cr}^{3+}$
	$\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{KNO}_3 + \text{KOH} \rightarrow \text{CrO}_4^{2-}, \text{N}_2$
26	$\text{K}_2\text{S} + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Mn}^{2+}, \text{SO}_4^{2-}$
	$\text{H}_2\text{S} + \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SO}_4^{2-}, \text{Cl}^-$
27	$\text{HNO}_3 + \text{Ni} \rightarrow \text{N}_2\text{O}, \text{Ni}^{2+}$
	$\text{MnO}_2 + \text{HCl} \rightarrow \text{Mn}^{2+}, \text{Cl}_2$
28	$\text{FeCl}_3 + \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}^{2+}, \text{SO}_4^{2-}$
	$\text{HCl} + \text{Ni}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{Ni}^{2+}, \text{Cl}_2$
29	$\text{KMnO}_4 + \text{NaNO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MnO}_2, \text{NO}_3^-$
	$\text{SnCl}_2 + \text{KBrO}_3 + \text{HCl} \rightarrow \text{Sn}^{4+}, \text{Br}^-$
30	$\text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{S} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Mn}^{2+}, \text{SO}_4^{2-}$
	$(\text{BiO})_2\text{SO}_4 + \text{Br}_2 + \text{NaOH} \rightarrow \text{BiO}_3^-, \text{Br}^-$

10. Взаимодействие металлов с агрессивными средами

10.1. Основные понятия

Все химические взаимодействия металлов относятся к окислительно-восстановительным. Строением атомов металлов обусловлено, что металлы — типичные восстановители, под действием среды окисляются, в образующихся продуктах окисления (оксидах, гидроксидах, солях) проявляют положительную степень окисления.

Электрохимический ряд напряжений (активности, стандартных электродных потенциалов) металлов — последовательность, в которой металлы расположены в порядке увеличения стандартных окислительно-восстановительных потенциалов пар Me^{n+}/Me (ослабления восстановительных свойств).

Единственный неметалл в ряду напряжений, водород, имеет общее с металлами свойство — способность образовывать положительно заряженные ионы. В соответствии с положением в электрохимическом ряду напряжений металлы можно условно разделить на три группы:

Li	K	Ba	Sr	Ca	Na	Mg	Al	Mn	Zn	Cr	Fe	Cd	Co	Ni	Sn	Pb	H	Cu	Ag	Hg	Pt	Au
----->							<-----							----->								
активные							средней активности							малоактивные								

Значения стандартных электродных потенциалов металлов (точнее, окислительно-восстановительных пар Me^{n+}/Me) приведены в таблице (см. табл. П. 6).

10.2. Взаимодействие металлов с растворами кислот, щелочей и водой

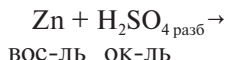
Возможность окисления металлов под действием воды, растворов кислот и щелочей определяется выполнением условия $E_{\text{окислителя}} > E_{\text{восстановителя}}$. Окислительно-восстановительные потенциалы некоторых металлов, а также водорода, воды и кислорода в различных средах приведены в табл. П 6. Реальное протекание реакции, помимо соотношения потенциалов окислителя и восстановителя, определяет кинетика процесса. Процесс окисления в отдельных случаях тормозится вследствие образования оксидных или солевых пленок на поверхности металла. Такое явление называют *пассивацией* металла. Пассивации могут подвергаться, в зависимости от условий, многие металлы (алюминий, хром, титан, никель, железо, магний и др.).

10.2.1. Взаимодействие металлов с растворами кислот

- В растворах кислот окислителями могут быть
 - ионы водорода H^+ (HCl , H_2SO_4 разбавленная и др.),
 - кислотные остатки (HNO_3 , H_2SO_4 концентрированная и др.),
 - растворенный кислород.

Пример 1

Взаимодействие цинка с разбавленной серной кислотой.



- Значения окислительно-восстановительных потенциалов (в кислой среде):

$$E_{\text{в-ля}} = E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = -0,76 \text{ В},$$

$$E_{\text{ок-ля}} = E_{\text{2H}^+/\text{H}_2}^0 = 0 \text{ В},$$

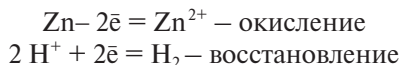
$$E_{\text{2H}^+/\text{H}_2}^0 > E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0, \text{ т. е. } E_{\text{ок-ля}} > E_{\text{в-ля}}, \text{ реакция возможна.}$$

- Продукты реакции: окисления цинка — ионы Zn^{2+} ; восстановления ионов водорода — H_2 .

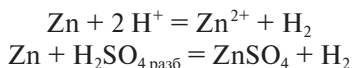
Молекулярно-ионная схема реакции:



- Уравнения полуреакций:

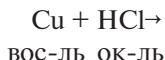


- Ионное и молекулярное уравнения:



Пример 2

Медь в растворе соляной кислоты.



- Значения окислительно-восстановительных потенциалов:

$$E_{\text{в-ля}} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = 0,34 \text{ В},$$

$$E_{\text{ок-ля}} = E_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^0 = 0 \text{ В},$$

$$E_{\text{ок-ля}} < E_{\text{в-ля}} \text{ реакция невозможна.}$$

Если в растворе кислоты присутствует растворенный кислород, он может быть окислителем.



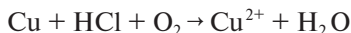
- Значения окислительно-восстановительных потенциалов:

$$E_{\text{в-ля}} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = 0,34 \text{ В},$$

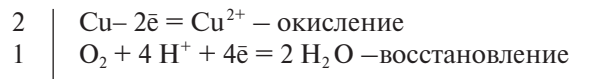
$$E_{\text{ок-ля}} = E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^0 = 1,22 \text{ В},$$

$$E_{\text{ок-ля}} > E_{\text{в-ля}}, \text{ реакция возможна.}$$

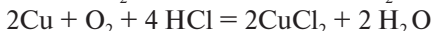
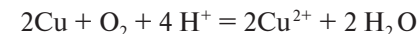
- Продукты реакции: окисления меди — ионы Cu^{2+} ; восстановления кислорода — H_2O .



- Уравнения полуреакций:

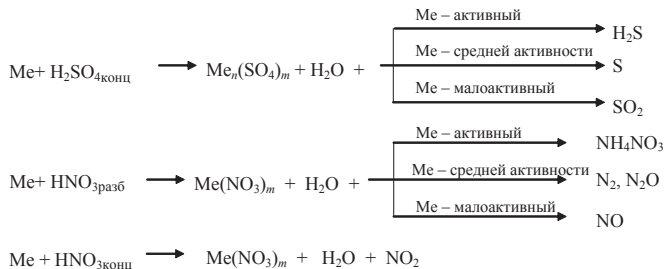


- Ионное и молекулярное уравнения:



В азотной и концентрированной серной кислотах окислителями являются анионы — NO_3^- и SO_4^{2-} . Продукты восстановления аниона зависят от активности металла.

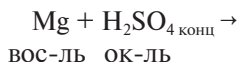
Условные схемы взаимодействия металлов с серной (концентрированной) и азотной (разбавленной и концентрированной) кислотами:



В данных реакциях обычно образуется смесь продуктов восстановления анионов. Концентрированные кислоты — серная, азотная, на некоторые металлы оказывают пассивирующее действие. К примеру, с концентрированной серной кислотой при комнатной температуре не реагируют железо, хром, никель, титан. При нагревании пассивация во многих случаях устраняется. Самые малоактивные металлы — золото, платина — с серной и азотной кислотами не взаимодействуют.

Пример 3

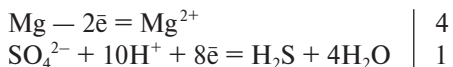
Взаимодействие магния с концентрированной серной кислотой.



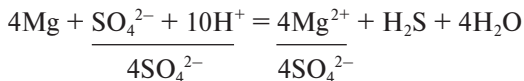
- Mg — активный металл, согласно схеме:



- Уравнения полуреакций и ионные уравнения:



- Ионное уравнение и баланс противоионов:



- Молекулярное уравнение



10.2.2. Взаимодействие металлов с водой и растворами щелочей

Окислителями при действии воды и растворов щелочей на металлы могут быть вода или растворенный в ней кислород.

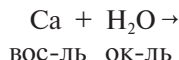
Полуреакция восстановления воды (окислителя):



Следовательно, реагировать с водой могут те металлы, потенциал которых (в нейтральной среде) менее $-0,41 \text{ В}$. Практически в воде растворяются щелочные и щелочно-земельные металлы, а такие металлы, как алюминий, цинк, хром, титан, с водой не реагируют из-за явления пассивации.

В растворах щелочей окислительная способность воды уменьшается, окислительно-восстановительный потенциал уменьшается, $E_{2\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2}^0 = -0,83 \text{ В}$ при $\text{pH} = 14$ (в щелочной среде). Другая особенность взаимодействия с растворами щелочей — в них не происходит пассивации металлов, оксиды которых амфотерны, что обусловлено растворением пассивирующих пленок на металлах. В результате алюминий, цинк, олово растворяются в щелочах даже при отсутствии растворенного кислорода.

Пример 4. Взаимодействие кальция с водой.



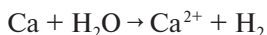
- Значения окислительно-восстановительных потенциалов:

$$E_{\text{в-ля}} = E_{\text{Ca}^{2+}/\text{Ca}}^0 = -2,87 \text{ В},$$

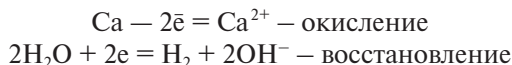
$$E_{\text{ок-ля}} = E_{2\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2} = -0,41 \text{ В},$$

$$E_{2\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2} > E_{\text{Ca}^{2+}/\text{Ca}}, \text{ т. е. } E_{\text{ок-ля}} > E_{\text{в-ля}}, \text{ реакция возможна.}$$

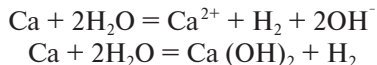
- Продукты реакции: окисления кальция — ионы Ca^{2+} ; восстановления воды — H_2 .
Молекулярно-ионная схема реакции:



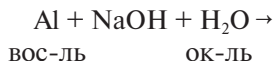
- Уравнения полуреакций:



- Ионное и молекулярное уравнения:



Пример 5. Взаимодействие алюминия с раствором щелочи.



- Значения окислительно-восстановительных потенциалов (среда щелочная):

$$E_{\text{в-ля}} = E_{\text{AlO}_2^-/\text{Al}}^0 = -2,36 \text{ В},$$

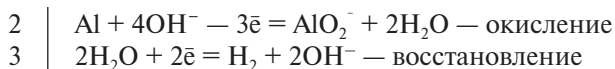
$$E_{\text{ок-ля}} = E_{2\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2} = -0,83 \text{ В},$$

$$E_{2\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2} > E_{\text{AlO}_2^-/\text{Al}}^0, \text{ т. е. } E_{\text{ок-ля}} > E_{\text{в-ля}}, \text{ реакция возможна.}$$

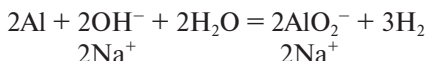
- Оксид алюминия амфотерен, пассивации металла в растворе щелочи не наблюдается. Продукты реакции: окисления алюминия — ионы AlO_2^- ; восстановления воды — H_2 .



- Уравнения полуреакций и их суммирование:



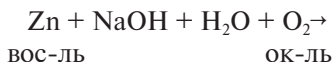
- Ионное уравнение и баланс противоионов:



- Молекулярное уравнение:



Пример 6. Взаимодействие цинка с раствором щелочи, содержащим растворенный кислород.



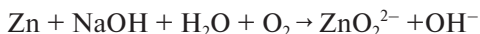
- Значения окислительно-восстановительных потенциалов (среда щелочная):

$$E_{\text{в-ля}} = E_{\text{ZnO}_2^{2-}/\text{Zn}}^0 = -1,22 \text{ В},$$

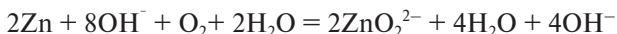
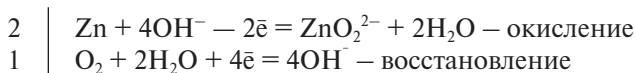
$$E_{\text{ок-ля}} = E_{\text{O}_2/4\text{OH}^-} = +0,40 \text{ В},$$

$$E_{\text{O}_2/4\text{OH}^-} > E_{\text{ZnO}_2^{2-}/\text{Zn}}^0, \text{ т. е. } E_{\text{ок-ля}} > E_{\text{в-ля}}, \text{ реакция возможна.}$$

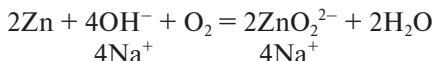
- Оксид цинка амфотерен, пассивации металла в растворе щелочи не наблюдается. Продукты реакции: окисления цинка — ионы ZnO_2^{2-} , восстановления кислорода — OH^- .



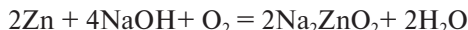
- Уравнения полуреакций и их суммирование:



- Ионное уравнение и баланс противоионов:



- Молекулярное уравнение:



10.3. Задания для самостоятельной подготовки

Допишите правую часть схемы предлагаемого взаимодействия, используя данные табл. П. 5, П. 6, запишите электронно-ионные уравнения полуреакций, ионное и молекулярное уравнения реакции.

1	$\text{Be} + \text{HNO}_3$ (РАЗБ.)	16	$\text{Sr} + \text{H}_2\text{O}$
2	$\text{Be} + \text{HNO}_3$ (КОНЦ.)	17	$\text{Zn} + \text{HCl} + \text{O}_2$
3	$\text{Zn} + \text{HNO}_3$ (РАЗБ.)	18	$\text{Sn} + \text{H}_2\text{SO}_4$ (КОНЦ.)
4	$\text{Mg} + \text{H}_2\text{O}$	19	$\text{Al} + \text{NaOH} + \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$
5	$\text{Cu} + \text{HNO}_3$ (КОНЦ.)	20	$\text{Zn} + \text{H}_2\text{SO}_4$ (КОНЦ.)
6	$\text{Sn} + \text{HCl} + \text{O}_2$	21	$\text{Mn} + \text{HNO}_3$ (КОНЦ.)
7	$\text{Cr} + \text{NaOH} + \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	22	$\text{Zn} + \text{NaOH} + \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$
8	$\text{Ca} + \text{H}_2\text{O}$	23	$\text{Pb} + \text{HNO}_3$ (КОНЦ.)
9	$\text{Sn} + \text{H}_2\text{SO}_4$ (РАЗБ.) + O_2	24	$\text{Cd} + \text{H}_2\text{SO}_4$ (РАЗБ.) + O_2
10	$\text{Cr} + \text{NaOH} + \text{H}_2\text{O}$	25	$\text{Mg} + \text{HNO}_3$ (РАЗБ.)
11	$\text{Pb} + \text{NaOH} + \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	26	$\text{Zn} + \text{NaOH} + \text{H}_2\text{O}$
12	$\text{Cu} + \text{HNO}_3$ (РАЗБ.)	27	$\text{Pb} + \text{HNO}_3$ (РАЗБ.)
13	$\text{Zn} + \text{H}_2\text{SO}_4$ (РАЗБ.) + O_2	28	$\text{Cu} + \text{H}_2\text{SO}_4$ (КОНЦ.)
14	$\text{Al} + \text{NaOH} + \text{H}_2\text{O}$	29	$\text{Sn} + \text{NaOH} + \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$
15	$\text{Ba} + \text{H}_2\text{O}$	30	$\text{Al} + \text{HCl} + \text{O}_2$

11. Коррозия металлов

11.1. Основные понятия

Коррозия — самопроизвольное нежелательное разрушение металла в результате его взаимодействия с окружающей средой. При коррозии металл (восстановитель) окисляется под действием окислителя, являющегося компонентом среды, т. е. коррозия — окислительно-восстановительный процесс.

По механизму протекания коррозионного процесса выделяют *химическую и электрохимическую коррозию*.

Химическая коррозия проходит в среде неэлектролита путем непосредственного перехода электронов от атомов металла к окислителю. Наиболее распространенные виды химической коррозии — газовая коррозия и коррозия в среде неэлектролита (бензина, нефти, органических растворителей).

Газовая коррозия наблюдается в агрессивных газах (хлоре, хлороде, оксидах серы, азота) и парах без конденсации влаги на поверхности металла, обычно при высоких температурах. Этому виду коррозии подвергается режущий инструмент, лопатки газовых турбин, детали реактивных двигателей.

Пример коррозии в среде неэлектролита — коррозия в жидком топливе (разрушение деталей двигателей внутреннего сгорания и т. д.).

Электрохимическая коррозия проходит в среде электролита, ее отличие — разделение в пространстве процессов окисления и восстановления. Этот тип коррозии более распространен, ей подвергаются металлические конструкции в почвенных, речных и морских водах, в растворах солей, кислот, щелочей, в атмосфере под адсорбированными пленками влаги и т. д. Электрохимическая коррозия осуществляется при наличии разности потенциалов участков металлической поверхности.

Основные причины электрохимической коррозии (возникновения разности потенциалов)

- контакт разнородных металлов,
- микронапряжения в металлическом изделии,
- неоднородность механической или термической обработки металлической поверхности,
- наличие неметаллических включений и загрязнений (графита, карбидов, пятен краски на поверхности и т. д.),
- разность температур участков металлической поверхности.

Способность металла сопротивляться коррозионному воздействию среды называют коррозионной стойкостью. Коррозионную стойкость определяют качественно и количественно — скоростью коррозии в данных условиях, группой или баллом стойкости по принятой шкале. Металлы, обладающие высокой коррозионной стойкостью, называют коррозионно-стойкими.

11.2. Анодный и катодный процессы при электрохимической коррозии

При электрохимической коррозии выделяют два взаимосвязанных процесса: анодный и катодный.

- *Анодный процесс* — окисление металла, проходит на участках изделий с меньшим потенциалом в данной среде. Анодные участки разрушаются.
- *Катодный процесс* — восстановление окислителя, находящегося в растворе или расплаве электролита, происходит на участках изделий с большим потенциалом в данной среде. Катодные участки химически не изменяются. Они служат проводниками электронов от анодных участков к окислителю, чем усиливают коррозию анодных участков. Более подробно это будет рассмотрено далее на конкретных примерах.

Окислители при коррозии принято называть деполяризаторами. Коррозию с участием наиболее распространенных окислителей — растворенного кислорода и ионов водорода (кислоты или воды) — соответственно называют коррозией с *кислородной* и *водородной* деполяризацией. Уравнения катодных процессов приведены в таблице.

Уравнения катодного процесса при коррозии	
с водородной деполяризацией (в отсутствие растворенного O_2)	с кислородной деполяризацией (в присутствии растворенного O_2)
кислая среда	
$2H^+ + 2e = H_2$ (1)	$O_2 + 4H^+ + 4e = 2H_2O$ (3)
нейтральная и щелочная среда	
$2H_2O + 2e = H_2 + 2OH^-$ (2)	$O_2 + 2H_2O + 4e = 4OH^-$ (4)

Окислительно-восстановительные потенциалы кислорода и водорода в различных средах (точнее, соответствующих окислительно-восстановительных пар) указаны в таблице.

Кислая среда (pH = 0)		Нейтральная среда (pH = 7)		Щелочная среда (pH = 14)	
Ок/Вс	E^0 , В	Ок/Вс	E^0 , В	Ок/Вс	E^0 , В
$2H^+/H_2$	0,00	$2H_2O/H_2$	-0,41	$2H_2O/H_2$	-0,83
$O_2/2H_2O$	+1,22	$O_2/4OH^-$	+0,81	$O_2/4OH^-$	+0,40

Окислительные свойства кислорода выше окислительных свойств иона водорода (или воды). В присутствии кислорода в растворе коррозия необязательно будет проходить за счет кислородной деполяризации, так как концентрация растворенного кислорода, как правило, невелика. Установлено, что при $pH \geq 7$, т. е. в нейтральных и щелочных растворах, процесс обычно протекает с кислородной деполяризацией — уравнение (4), в кислых средах — преимущественно с водородной деполяризацией — уравнение (1).

Коррозия, как и любой окислительно-восстановительный процесс, может осуществляться только при условии, что потенциал окислителя больше потенциала восстановителя (металла анодных участков).

11.3. Коррозия при контакте разнородных металлов

Один из распространенных случаев электрохимической коррозии — процессы, происходящие при наличии контакта двух металлов, находящихся в растворе электролита. Такую пару металлов (M_1 и M_2) называют *гальванопарой* и обозначают M_1/M_2 .

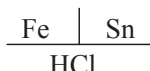
Упрощенное описание коррозионного процесса с участием гальванопар целесообразно выполнять в следующей последовательности.

- Выписать значения потенциалов металлов в данной среде, определить анод (металл — с меньшим значением потенциала) и катод (металл — с бóльшим значением потенциала).
- Выписать значение потенциала возможного окислителя (деполяризатора).
- Оценить возможность процесса сравнением потенциалов окислителя и восстановителя.
- Написать уравнения полуреакций:
 - анодной — окисления материала анода;
 - катодной — восстановления окислителя.
- Суммировать уравнения полуреакций, написать ионное и молекулярное уравнения окислительно-восстановительной реакции, протекающей при гальванокоррозии.
- Указать на условной схеме гальванопары направление перемещения электронов.

Пример 1. Рассмотрите процесс коррозии луженого (покрытого оловом) железа при условии нарушения сплошности покрытия в кислой среде в отсутствие растворенного кислорода.

Решение

При условии нарушения сплошности покрытия образуется гальванопара, ее условная схема



- Значения потенциалов металлов

$$E_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}}^0 = -0,14 \text{ В}; \quad E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^0 = -0,44 \text{ В}.$$

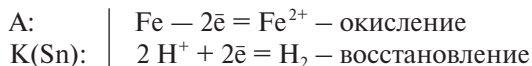
Fe — анод гальванопары (А) — восстановитель, окисляется;
 Sn — катод гальванопары (К).

- Возможный окислитель — ионы водорода кислоты, $E_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^0 = 0 \text{ В}$.

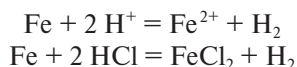
- Сравнение потенциалов окислителя и восстановителя

$$E_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^0 > E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^0, \text{ т. е. коррозия железа возможна.}$$

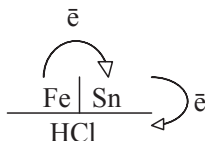
- Уравнения полуреакций



- Ионное и молекулярное уравнения:



- Направление перемещения электронов на условной схеме гальванопары (от участка с меньшим потенциалом к участку с бóльшим потенциалом):

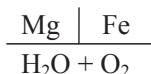


В гальванопаре олово-железо в кислой среде разрушается железо, на олове выделяется водород.

Пример 2. Рассмотрите процесс коррозии с кислородной деполяризацией во влажном воздухе гальванопары Mg/Fe.

Решение

Условная схема гальванопары



- Значения потенциалов металлов

$$E_{\text{Mg}(\text{OH})_2/\text{Mg}} = -2,38 \text{ В}; \quad E_{\text{Fe}(\text{OH})_2/\text{Fe}} = -0,46 \text{ В}.$$

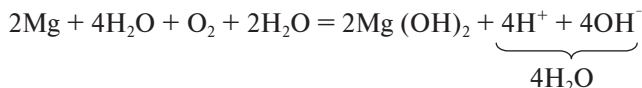
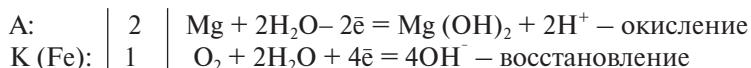
Mg — анод гальванопары (А) — восстановитель, окисляется.

Fe — катод гальванопары (К).

- Окислитель при коррозии с кислородной деполяризацией — кислород, $E_{\text{O}_2/4\text{OH}^-} = 0,81 \text{ В}$.

$$E_{\text{O}_2/4\text{OH}^-} > E_{\text{Mg}(\text{OH})_2/\text{Mg}}, \text{ коррозия возможна.}$$

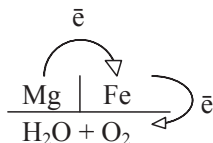
- Уравнения полуреакций



- Молекулярное уравнение:



- Направление перемещения электронов на условной схеме гальванопары:



При контакте разнородных металлов более активный металл подвергается окислению, разрушается. Контакт с менее активным металлом усиливает коррозию более активного металла. Контакт с более

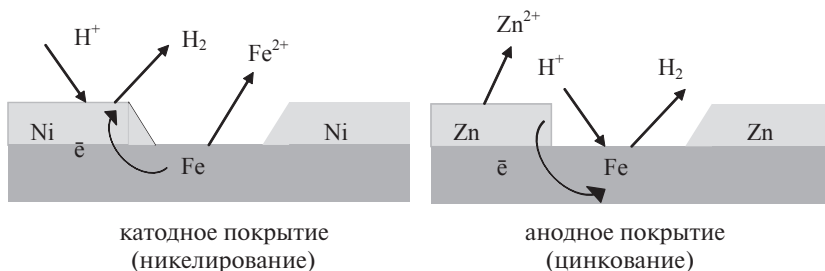
активным металлом защищает менее активный металл от коррозионного разрушения.

11.4. Методы защиты металлов от коррозии

Изоляция металла от коррозионной среды.

- Неметаллические покрытия:
 - лаки, краски, эмали, битум, пластмассы, керамика, резина, смолы и другие покрытия, наносимые физическими способами;
 - оксидные, фосфатные и другие пленки, получаемые обработкой металла химическими веществами.
- Металлические покрытия.
 - *Анодные покрытия* — покрытие изделия более активным металлом, то есть металлом с меньшим потенциалом в данной среде, чем потенциал покрываемого металла, пример — оцинкованное железо.
 - *Катодные покрытия* — покрытие изделия менее активным металлом, то есть металлом с большим потенциалом в данной среде, чем потенциал покрываемого металла; примеры — меднение, никелирование стали.

Схемы процессов, происходящих в порах или при нарушении сплошности металлических покрытий, приведены на рисунке.



Анодные покрытия более надежно защищают металл основы от коррозии. Основное требование к катодным покрытиям — высо-

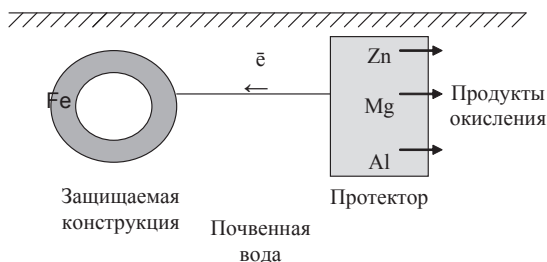
кая механическая прочность покрытия и коррозионная стойкость металла покрытия. К примеру, никелирование используют для защиты от коррозии и для декоративной отделки деталей автомобилей, приборов, предметов домашнего обихода и т. д. Никель отличается высокой коррозионной стойкостью на воздухе, в растворах щелочей и некоторых кислот благодаря пассивации.

Уменьшение агрессивности среды.

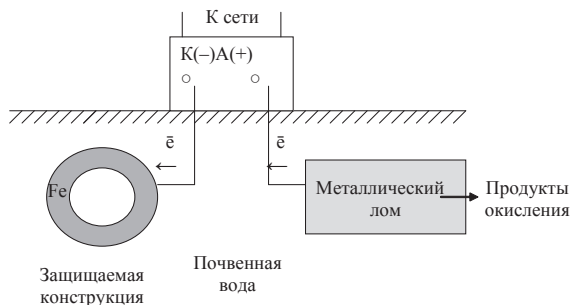
- Введение *ингибиторов* — специальных химических соединений, замедляющих коррозию.
- *Деаэрация* — удаление из воды растворенного кислорода (осуществляется кипячением, пропусканием нагретой воды через стальную стружку и т. д.).

Электрохимические способы защиты.

- *Протекторная защита*. К защищаемой металлической конструкции прикрепляют более активный металл, который окисляется, предохраняя конструкцию от разрушения. Этот металл выполняет роль протектора по отношению к металлической конструкции. Например, для протекторной защиты изделий из стали в подземных условиях используют сплавы на основе магния, алюминия, цинка. С помощью одного магниевого протектора защищают до 8 км трубопровода.



- *Катодная защита*. При катодной защите используют внешний источник постоянного тока. Защищаемую конструкцию (трубопроводы, рельсы) присоединяют к отрицательному полюсу источника тока (к катоду). Положительный полюс источника тока присоединяют к металлическому лому, находящемуся в коррозионной среде.



- Легирование металлов.
- Рациональное конструирование элементов металлических аппаратов и сооружений.

11.5. Задания для самостоятельной подготовки

Рассмотрите коррозию гальванопары, используя потенциалы (табл. П. 7): укажите анод и катод, напишите электронно-ионные уравнения полуреакций анодного и катодного процессов, суммарные ионное и молекулярное уравнения окислительно-восстановительной реакции, протекающей при гальванокоррозии, укажите направление перемещения электронов в системе.

Коррозионная среда		
$H_2O + O_2$	$NaOH + H_2O$	HCl p-p
1. Fe/Zn	11. Fe/Cu	21. Pb/Zn
2. Fe/Ni	12. Zn/Sn	22. Al/Cu
3. Pb/Fe	13. Cd/Cr	23. Al/Ni
4. Cu/Zn	14. Al/Cu	24. Sn/Cu
5. Zn/Fe	15. Fe/Cr	25. Co/Al
6. Zn/Al	16. Al/Fe	26. Cr/Ni
7. Cr/Cu	17. Pb/Cr	27. Al/Fe
8. Cu/Al	18. Cr/Zn	28. Fe/Mg
9. Zn/Sn	19. Mg/Cd	29. Cr/Bi
10. Co/Mg	20. Zn/Fe	30. Pb/Al

12. Электролиз

12.1. Общие понятия

Электролиз — совокупность процессов, проходящих на электродах при прохождении электрического тока через раствор или расплав электролита.

Электролиз проводят в специальных устройствах — электролизерах. Простейший электролизер состоит из емкости, в которую помещают электролит, и двух электродов, подключаемых к внешнему источнику постоянного тока. Электроды могут быть инертные и активные. В качестве инертных электродов обычно используют графит или платину.

Катод электролизера подключают к *отрицательному* полюсу источника тока, на нем происходит полуреакция *восстановления* ионов или молекул из раствора или расплава электролита (катод — восстановитель).

Анод электролизера подключают к *положительному* полюсу источника тока, на нем происходит полуреакция *окисления* (анод — окислитель). Если анод инертный, окисляются ионы или молекулы из раствора или расплава электролита, если анод активный — материал анода.

Катодная полуреакция проходит при условии

$$E_{\text{к}} < E_{\text{Ок/Вс}},$$

где $E_{\text{к}}$ — потенциал катода; $E_{\text{Ок/Вс}}$ — потенциал полуреакции, анодная полуреакция — при условии

$$E_{\text{а}} > E_{\text{Ок/Вс}},$$

где $E_{\text{а}}$ — потенциал анода.

Под действием внешнего источника тока отрицательно заряженные ионы (анионы) перемещаются к аноду, положительно заряженные ионы (катионы) — к катоду. С увеличением подаваемого на электроды напряжения потенциал катода понижается, а потенциал анода повышается. Когда потенциалы катода и анода достигают значений, необходимых для осуществления катодной и анодной полуреакций, начинается электролиз.

12.2. Электролиз расплавов солей

Электролиз расплава NaCl с применением инертных электродов. В расплаве соль диссоциирует:



При подаче на электроды напряжения происходит направленное перемещение частиц: ионов Na^+ к катоду, а ионов Cl^- — к аноду. При определенном напряжении на катоде происходит восстановление, на аноде — окисление ионов.

Схема электролиза расплава NaCl:



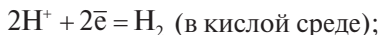
Процесс электролиза расплавов солей используют в промышленности для получения активных металлов: щелочных, щелочно-земельных, магния, алюминия.

12.3. Электролиз водных растворов солей

Процессы электролиза водных растворов солей существенно отличаются от процессов электролиза расплавов солей, так как в электродных процессах может участвовать вода.

12.3.1. Катодные процессы

Участниками катодного процесса в растворах солей помимо катионов металлов Me^{n+} могут быть ионы водорода (свободные или в составе молекул воды). Возможные катодные полуреакции заключаются в восстановлении этих частиц:



В зависимости от активности металлов существуют три варианта реализации этих процессов:

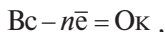
- электродный потенциал металла имеет положительное значение (например, медь, серебро) — его ионы практически полностью восстанавливаются, выделения водорода не происходит;
- электродный потенциал металла имеет отрицательное значение, но не ниже -1 В (например, железо, цинк) — его ионы могут восстанавливаться одновременно с ионами водорода;
- электродный потенциал металла ниже -1 В (например, алюминий, магний) — восстанавливаются только ионы водорода.

Если в растворе присутствуют катионы нескольких металлов, при повышении напряжения в первую очередь восстанавливаются ионы металлов с большим значением электродного потенциала.

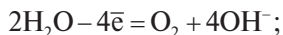
12.3.2. Анодные процессы

На аноде при электролизе водных растворов могут протекать несколько процессов:

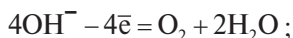
- окисление анионов солей



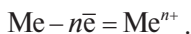
- окисление молекул воды (в нейтральной и кислой средах)



- гидроксид-ионов (в щелочной среде)



- растворение металла электрода (при электролизе с активным анодом)



Анионы, включающие атомы элементов в высшей степени окисления (SO_4^{2-} , NO_3^- , CO_3^{2-} , PO_4^{3-} и др.), на аноде не окисляются. В их присутствии в растворе на инертном аноде окисляются молекулы воды с образованием кислорода.

Если в растворе присутствует несколько анионов, способных к окислению, их разрядка при повышении напряжения происходит в порядке повышения окислительно-восстановительного потенциала.

12.3.3. Перенапряжение при электролизе растворов солей

Практическое осуществление катодной и анодной полуреакций возможно при определенной величине смещения потенциалов электродов от равновесных значений, которую называют катодным ($\Delta E_{\text{к}}$) и анодным ($\Delta E_{\text{а}}$) перенапряжением:

$$E_{\text{к}} = E_{\text{к}} - E_{\text{Ок/Вс}},$$

$$\Delta E_{\text{а}} = E_{\text{а}} - E_{\text{Ок/Вс}}.$$

Катионы металлов в растворах солей разряжаются на катоде с небольшим перенапряжением, то есть при потенциалах, близких к значениям $E_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}^0$. Незначительно также перенапряжение при разрядке на аноде анионов бескислородных кислот (Cl^- , Br^- , I^- , S^{2-}).

Более высокое значение перенапряжения характерно для полуреакций с участием воды. Анализ характера электродных процессов при электролизе водных растворов солей можно проводить с учетом усредненных значений потенциалов полуреакций выделения водорода и кислорода, т. е.

$$E_{2\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2}^{\text{выд}} \approx -1 \text{ В}; \quad E_{\text{O}_2/2\text{H}_2\text{O}}^{\text{выд}} \approx +1,8 \text{ В}.$$

12.4. Закон Фарадея

Количественные соотношения при электролизе были установлены Фарадеем.

Закон Фарадея: масса веществ, которые образуются или растворяются на электродах, пропорциональна количеству электричества, прошедшего через раствор.

На основании закона получена формула для расчета массы веществ, выделяющихся на электродах при пропускании через раствор электрического тока.

$$m = M \frac{It}{nF},$$

где m — масса вещества, выделившегося на электроде, г; M — молярная масса вещества, выделившегося на электроде, г/моль; I — сила тока, А; t — время, с; n — число электронов, участвующих в электродной полуреакции; F — постоянная Фарадея, 96500 Кл/моль.

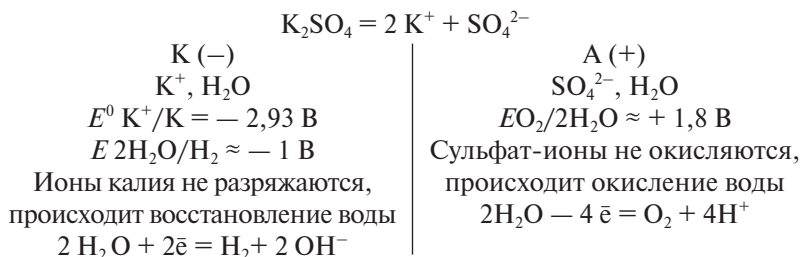
Объем выделяющихся газообразных продуктов при нормальных условиях определяют по формуле

$$V = V_M \frac{It}{nF},$$

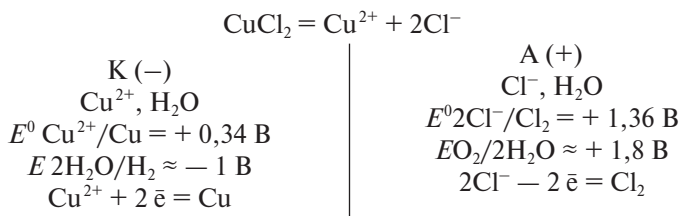
где V — объем выделяющегося газа, л; V_M — молярный объем газа при нормальных условиях, равный 22,4 л/моль.

12.5. Примеры решения и оформления заданий

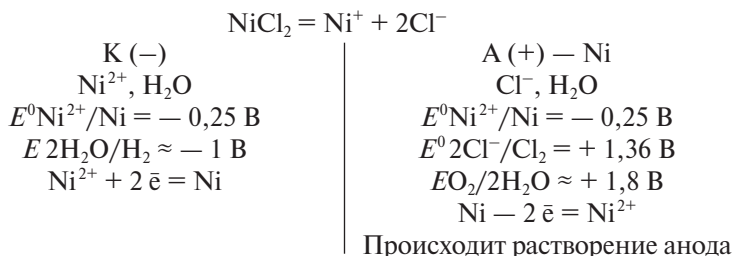
Пример 1. Рассмотрите схему электролиза раствора сульфата калия с инертными электродами.



Пример 2. Рассмотрите схему электролиза раствора хлорида меди (II) с инертными электродами. Рассчитайте массу или объем (при нормальных условиях для газов) продуктов, выделяющихся при пропускании в течение 1 часа тока силой 3 А.



Пример 3. Рассмотреть схему электролиза раствора хлорида никеля (II) с никелевым анодом:



12.6. Задания для самостоятельной подготовки

Рассмотрите катодные и анодные процессы при электролизе водных растворов (отдельно двух растворов) с инертными электродами (для обоснования используйте значения потенциалов, приведенных в табл. П. 6, П. 7, П. 8).

Вариант	Растворы	Вариант	Растворы	Вариант	Растворы
1	LiBr, NiSO ₄	11	Al ₂ (SO ₄) ₃ , SnCl ₂	21	NaOH, NaNO ₂
2	K ₃ PO ₄ , ZnCl ₂	12	Ca(NO ₃) ₂ , CdCl ₂	22	ZnSO ₄ , MgCl ₂
3	Ba(NO ₃) ₂ , CuCl ₂	13	K ₂ SO ₄ , NiCl ₂	23	Na ₂ CO ₃ , FeCl ₂
4	NaCl, Bi(NO ₃) ₃	14	FeBr ₂ , KMnO ₄	24	Ba(NO ₂) ₂ , CoCl ₂
5	FeBr ₂ , Co(NO ₃) ₂	15	Co(NO ₃) ₂ , ZnCl ₂	25	MgCl ₂ , NaNO ₃
6	K ₂ CO ₃ , AgF	16	NiSO ₄ , NaCl	26	CoBr ₂ , Ba(NO ₃) ₂
7	CoCl ₂ , NaNO ₃	17	BeSO ₄ , CuCl ₂	27	NiSO ₄ , MgCl ₂
8	AgNO ₃ , CaCl ₂	18	Mg(NO ₃) ₂ , NaI	28	NaNO ₂ , CuCl ₂
9	BaCl ₂ , Pb(NO ₃) ₂	19	KOH, ZnSO ₄	29	KI, BeSO ₄
10	Bi(NO ₃) ₃ , KBr	20	CaI ₂ , H ₂ SO ₄	30	CuCl ₂ , K ₃ PO ₄

Таблица П. 2

Растворимость некоторых кислот, оснований и солей в воде

АНИОНЫ	КАТИОНЫ																								
	H ⁺	Li ⁺	K ⁺	Na ⁺	NH ₄ ⁺	Ag ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Ba ²⁺	Sr ²⁺	Al ³⁺	Cr ³⁺	Bi ³⁺	Fe ²⁺	Fe ³⁺	Ni ²⁺	Co ²⁺	Mn ²⁺	Zn ²⁺	Hg ⁺	Hg ²⁺	Pb ²⁺	Sn ²⁺	Cu ²⁺	
ОН ⁻						—	Н	М	Р	М	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	—	Н	Н	Н	Н
F ⁻	Р	М	Р	Р	Р	Р	Н	Н	М	М	Р	Р	Н	М	Н	Н	Р	Р	М	М	Н	М	Н	Р	Н
Cl ⁻	Р	Р	Р	Р	Р	Н	Р	Р	Р	Р	Р	Р	—	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Н	Р	М	Р	Р
Br ⁻	Р	Р	Р	Р	Р	Н	Р	Р	Р	Р	Р	Р	—	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Н	М	М	Р	Р
I ⁻	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	—	—	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	—	Н	Н	М	—
S ²⁻	Р	Р	Р	Р	Р	Н	—	—	—	Р	—	—	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н
SO ₃ ²⁻	Р	Р	Р	Р	Р	Н	М	М	М	Н	—	—	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	М	Н	—	Н	Н	—
SO ₄ ²⁻	Р	Р	Р	Р	Р	М	Р	М	Н	Н	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	М	—	М	Р	Р
NO ₃ ⁻	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р
NO ₂ ⁻	Р	Р	Р	Р	Р	М	Р	Р	Р	Р	—	—	—	—	—	Р	М	—	—	—	—	—	—	—	—
PO ₄ ³⁻	Р	Н	Р	Р	Р	Н	М	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	М	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н
CO ₃ ²⁻	Р	Р	Р	Р	Р	М	М	Н	М	Н	—	—	Н	Н	—	Н	Н	Н	Н	Н	М	Н	Н	—	—
CH ₃ COO ⁻	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р
SiO ₃ ²⁻	Н	Р	Р	Р	Р	Н	—	М	Н	Н	—	—	Н	Н	—	—	—	Н	Н	Н	—	Н	Н	—	—
Р — растворимые М — малорастворимые Н — нерастворимые «—» — разлагаются водой или не существуют																									

Таблица П. 3

**Стандартные энтальпии образования и энтропии некоторых веществ
при $P = 101325$ Па и $T = 298$ К**

Вещество	ΔH^0 , кДж/моль	S^0 , Дж/моль · К	Вещество	ΔH^0 , кДж/моль	S^0 , Дж/моль · К
Al_2O_3 (к)	-1676,0	50,9	H_2S (г)	-21	205,7
$Al_2(SO_4)_3$ (к)	-3434,0	239,2	MgO (к)	-601,6	27
$BaCO_3$ (к)	-1202	112,1	NH_3 (г)	-46	192,6
BaO (к)	-557,97	70,29	NO (г)	+90,3	210,6
CaO (к)	-635,5	38	NO_2 (г)	+33,9	240
$CaCO_3$ (к)	-1205,0	91,7	N_2O_4 (г)	+9,2	304,4
$Ca(OH)_2$ (к)	-987	83,7	N_2O (г)	+82,01	219,83
$CaSO_4$ (к)	-1424	106,7	SO_2 (г)	-296,0	248,5
CH_4 (г)	-74,9	186,0	SO_3 (г)	-395,2	256,2
C_2H_6 (г)	-89,7	229,5	ZnS (к)	-210,0	57,7
CO (г)	-110,5	197,5	ZnO (к)	-349,0	43,5
CO_2 (г)	-393,3	213,7	Al (к)	0	28,3
Cu_2O (к)	-166,5	93	Cu (к)	0	33
Cu_2S (к)	-82,0	121	C (графит)	0	5,7
CuO (к)	-156	43	Cl_2 (г)	0	223
FeO (к)	-263,8	58,8	Fe (к)	0	27
Fe_2O_3 (к)	-822,1	87,5	H_2 (г)	0	130,5
Fe_3O_4 (к)	-1117,1	146,2	I_2 (г)	62,2	260,6
HCl (г)	-91,6	186,8	Mg (к)	0	32,7
HI (г)	25,5	206,3	N_2 (г)	0	191,5
H_2O (г)	-242	188,7	O_2 (г)	0	205
H_2O (ж)	-286	70	S (ромб)	0	32

Таблица П. 4

Названия некоторых кислот и их солей

Кислота		Название солей
Название	Формула	
Азотистая	HNO_2	Нитриты
Азотная	HNO_3	Нитраты
Бромоводородная	HBr	Бромиды
Дихромовая	$\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	Дихроматы
Иодоводородная	HI	Иодиды
Кремниевая	H_2SiO_3	Силикаты
Марганцовая	HMnO_4	Перманганаты
Сероводородная	H_2S	Сульфиды
Сернистая	H_2SO_3	Сульфиты
Серная	H_2SO_4	Сульфаты
Тиоциановодородная	HCNS	Тиоцианаты
Угльная	H_2CO_3	Карбонаты
Уксусная	CH_3COOH	Ацетаты
Фосфорная	H_3PO_4	Фосфаты
Фтороводородная	HF	Фториды
Хлороводородная (соляная)	HCl	Хлориды
Хлорноватистая	HClO	Гипохлориты
Хлористая	HClO_2	Хлориты
Хлорноватая	HClO_3	Хлораты
Хлорная	HClO_4	Перхлораты
Хромовая	H_2CrO_4	Хроматы
Циановодородная	HCN	Цианиды

Таблица П. 5

Константы диссоциации слабых электролитов при $T = 298 \text{ K}$

Вещество	K_d	Вещество	K_d
HCOOH	$K = 1,77 \cdot 10^{-4}$	H_3PO_4	$K_1 = 7,5 \cdot 10^{-3}$
CH_3COOH	$K = 1,75 \cdot 10^{-5}$		$K_2 = 6,23 \cdot 10^{-8}$
HCN	$K = 7,9 \cdot 10^{-12}$		$K_3 = 2,2 \cdot 10^{-13}$
H_2CO_3	$K_1 = 4,31 \cdot 10^{-7}$	HAlO_2	$K = 6 \cdot 10^{-13}$
	$K_2 = 5,61 \cdot 10^{-11}$	H_3BO_3	$K_1 = 5,8 \cdot 10^{-10}$
HF	$K = 6,61 \cdot 10^{-4}$		$K_2 = 1,8 \cdot 10^{-13}$
HNO_2	$K = 4 \cdot 10^{-4}$		$K_3 = 1,6 \cdot 10^{-14}$
H_2SO_3	$K_1 = 1,3 \cdot 10^{-2}$	HClO	$K = 5 \cdot 10^{-8}$
	$K_2 = 5 \cdot 10^{-6}$	HBrO	$K = 2,5 \cdot 10^{-9}$
H_2S	$K_1 = 5,7 \cdot 10^{-8}$	HIO	$K = 2,3 \cdot 10^{-11}$
	$K_2 = 1,2 \cdot 10^{-15}$	$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$K = 1,79 \cdot 10^{-5}$
H_2SiO_3	$K_1 = 1,3 \cdot 10^{-10}$	$\text{Al}(\text{OH})_3$	$K_1 = 1,38 \cdot 10^{-9}$
	$K_2 = 2 \cdot 10^{-12}$	$\text{Zn}(\text{OH})_2$	$K_1 = 4,4 \cdot 10^{-5}$
$\text{Fe}(\text{OH})_2$	$K_2 = 1,3 \cdot 10^{-4}$		$K_2 = 1,5 \cdot 10^{-9}$
$\text{Fe}(\text{OH})_3$	$K_2 = 1,82 \cdot 10^{-11}$	$\text{Cd}(\text{OH})_2$	$K_2 = 5 \cdot 10^{-3}$
	$K_3 = 1,35 \cdot 10^{-12}$	$\text{Cr}(\text{OH})_3$	$K_3 = 1 \cdot 10^{-10}$
$\text{Cu}(\text{OH})_2$	$K_2 = 3,4 \cdot 10^{-7}$	$\text{Pb}(\text{OH})_2$	$K_1 = 9,6 \cdot 10^{-4}$
$\text{Ni}(\text{OH})_2$	$K_2 = 2,5 \cdot 10^{-5}$		$K_2 = 3 \cdot 10^{-8}$

Таблица П. 6

Стандартные окислительно-восстановительные потенциалы металлов

Электродная реакция	E^0 , В	Электродная реакция	E^0 , В
$\text{Li}^+ + \bar{e} = \text{Li}$	-3,045	$\text{Ti}^{3+} + 3\bar{e} = \text{Ti}$	-0,330
$\text{Rb}^+ + \bar{e} = \text{Rb}$	-2,925	$\text{Co}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Co}$	-0,280
$\text{K}^+ + \bar{e} = \text{K}$	-2,925	$\text{Ni}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Ni}$	-0,250
$\text{Cs}^+ + \bar{e} = \text{Cs}$	-2,923	$\text{Sn}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Sn}$	-0,136
$\text{Ba}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Ba}$	-2,906	$\text{Pb}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Pb}$	-0,126
$\text{Sr}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Sr}$	-2,890	$\text{Fe}^{3+} + 3\bar{e} = \text{Fe}$	-0,036
$\text{Ca}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Ca}$	-2,866	$2\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{H}_2$	+0,000
$\text{Na}^+ + \bar{e} = \text{Na}$	-2,714	$\text{Sn}^{4+} + 4\bar{e} = \text{Sn}$	+0,020
$\text{Mg}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Mg}$	-2,363	$\text{Sb}^{3+} + 3\bar{e} = \text{Sb}$	+0, 200
$\text{Be}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Be}$	-1,847	$\text{Cu}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Cu}$	+0,337
$\text{Al}^{3+} + 3\bar{e} = \text{Al}$	-1,662	$\text{Cu}^+ + \bar{e} = \text{Cu}$	+0,520
$\text{Ti}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Ti}$	-1,628	$\text{Rh}^{3+} + 3\bar{e} = \text{Rh}$	+0,760
$\text{Mn}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Mn}$	-1,180	$\text{Ag}^+ + \bar{e} = \text{Ag}$	+0,799
$\text{Zn}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Zn}$	-0,763	$\text{Hg}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Hg}$	+0,854
$\text{Cr}^{3+} + 3\bar{e} = \text{Cr}$	-0,744	$\text{Pd}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Pd}$	+0,987
$\text{Fe}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Fe}$	-0,440	$\text{Pt}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Pt}$	+1,19
$\text{Cd}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Cd}$	-0,403	$\text{Au}^{3+} + 3\bar{e} = \text{Au}$	+1,498

Таблица П. 7

**Окислительно-восстановительные потенциалы водорода, кислорода и металлов
в разных средах**

Кислая среда (pH = 0)		Нейтральная среда (pH=7)		Щелочная среда (pH=14)	
Ox/Red	E^0 , В	Ox/Red	E^0 , В	Ox/Red	E^0 , В
$2\text{H}^+/\text{H}_2$	0,00	$2\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$	-0,41	$2\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$	-0,83
$\text{O}_2/2\text{H}_2\text{O}$	+1,22	$\text{O}_2/4\text{OH}^-$	+0,81	$\text{O}_2/4\text{OH}^-$	+0,40
Mg^{2+}/Mg	-2,36	$\text{Mg}(\text{OH})_2/\text{Mg}$	-2,38	$\text{Mg}(\text{OH})_2/\text{Mg}$	-2,69
Al^{3+}/Al	-1,66	$\text{Al}(\text{OH})_3/\text{Al}$	-1,88	AlO_2^-/Al	-2,36
Zn^{2+}/Zn	-0,76	$\text{Zn}(\text{OH})_2/\text{Zn}$	-0,81	$\text{ZnO}_2^{2-}/\text{Zn}$	-1,22
Cr^{3+}/Cr	-0,74	$\text{Cr}(\text{OH})_3/\text{Cr}$	-0,93	CrO_2^-/Cr	-1,32
Fe^{2+}/Fe	-0,44	$\text{Fe}(\text{OH})_2/\text{Fe}$	-0,46	$\text{Fe}(\text{OH})_2/\text{Fe}$	-0,87
Cd^{2+}/Cd	-0,40	$\text{Cd}(\text{OH})_2/\text{Cd}$	-0,41	$\text{Cd}(\text{OH})_2/\text{Cd}$	-0,82
Co^{2+}/Co	-0,28	$\text{Co}(\text{OH})_2/\text{Co}$	-0,32	$\text{Co}(\text{OH})_2/\text{Co}$	-0,73
Ni^{2+}/Ni	-0,25	$\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{Ni}$	-0,30	$\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{Ni}$	-0,72
Sn^{2+}/Sn	-0,14	$\text{Sn}(\text{OH})_2/\text{Sn}$	-0,50	$\text{SnO}_2^{2-}/\text{Sn}$	-0,91
Pb^{2+}/Pb	-0,13	$\text{Pb}(\text{OH})_2/\text{Pb}$	-0,14	$\text{PbO}_2^{2-}/\text{Pb}$	-0,54
Bi^{3+}/Bi	+0,21	BiO^+/Bi	-0,04	$\text{Bi}_2\text{O}_3/2\text{Bi}$	-0,45
Cu^{2+}/Cu	+0,34	$\text{Cu}(\text{OH})_2/\text{Cu}$	+0,19	$\text{Cu}(\text{OH})_2/\text{Cu}$	-0,22

Таблица П. 8

**Стандартные окислительно-восстановительные потенциалы
в водных растворах (298 К)**

Ox/Red		E^0 , В	Ox/Red		E^0 , В
Au^{3+}	Au	+1,50	MnO_4^-	MnO_4^{2-}	+0,56
Au^+	Au	+1,68	MnO_4^-	MnO_2	+1,69
Br_2 (ж)	Br^-	+1,09	MnO_4^-	Mn^{2+}	+1,51
BrO_3^-	Br^-	+0,61	MnO_4^{2-}	MnO_2	+1,29
BrO^-	Br^-	+0,45	NO_3^-	NO_2	+0,77
BrO	Br_2	+0,76	NO_3^-	NO_2^-	+0,84
Cl_2 (жид)	Cl^-	+1,36	PbO_2	Pb^{2+}	+1,45
ClO_4^-	Cl_2	+1,39	S	S^{2-}	-0,47
ClO_3^-	Cl_2	+1,47	SO_4^{2-}	H_2SO_3	+0,17
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	Cr^{3+}	+1,33	SO_4^{2-}	S	+0,36
CrO_4^{2-}	CrO_2^-	-0,16	SO_4^{2-}	S^{2-}	+0,15
F_2	F^-	+2,87	SO_4^{2-}	H_2S	+0,30
Fe^{3+}	Fe	-0,04	PO_4^{3-}	P (красный)	-0,13
Fe^{2+}	Fe	-0,44	Sn^{4+}	Sn	+0,01
Fe^{3+}	Fe^{2+}	+0,77	Sn^{4+}	Sn^{2+}	+0,15
FeO_4^{2-}	Fe^{3+}	+1,70	SnO_3^{2-}	Sn^{2+}	+0,84
I_2 (жид)	I^-	+0,54	Ti^{4+}	Ti^{2+}	-0,09
IO^-	I^-	+0,49	TiO_2	Ti^{2+}	-0,50
IO_4^-	IO_3^-	+1,65	VO^{2+}	V^{2+}	+0,34
IO_3^-	I_2	+1,19	V^{3+}	V^{2+}	-0,25

Для заметок

Учебное издание

Вайтнер Виталий Владимирович

ХИМИЯ

Редактор Н. П. Кубыщенко
Верстка О. П. Игнатьевой

Подписано в печать 08.06.2015. Формат 60×84 ¹/₁₆.
Бумага писчая. Плоская печать. Гарнитура Newton.
Уч.-изд. л. 6,0. Усл. печ. л. 9,1. Тираж 100 экз.
Заказ 259

Издательство Уральского университета
Редакционно-издательский отдел ИПЦ УрФУ
620049, Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, 5
Тел.: 8(343)375-48-25, 375-46-85, 374-19-41
E-mail: rio@urfu.ru

Отпечатано в Издательско-полиграфическом центре УрФУ
620075, Екатеринбург, ул. Тургенева, 4
Тел.: 8(343) 350-56-64, 350-90-13
Факс: 8(343) 358-93-06
E-mail: press-urfu@mail.ru

